

TESIS DOCTORAL

FACULTAD DE CIENCIAS

Departamento de Ingeniería Química



DIGESTIÓN Y CODIGESTIÓN ANAEROBIA DE RESIDUOS AGRÍCOLAS, GANADEROS Y LODOS DE DEPURADORA

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor presenta

Brahim Arhoun

Málaga, 2017

Directores

Dr. Francisco García Herruzo

Dr. José Miguel Rodríguez Maroto


Programa de Doctorado

Recursos Hídricos y Medio Ambiente



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: Brahim Arhoun

 <http://orcid.org/0000-0003-2263-0639>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización
pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer
obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de
Málaga (RIUMA): riuma.uma.es



DIGESTIÓN Y CODIGESTIÓN ANAEROBIA DE RESIDUOS AGRÍCOLAS, GANADEROS Y LODOS DE DEPURADORA

D. Francisco García Herruzo, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga y D. José Miguel Rodríguez Maroto, Catedrático de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria, titulada “DIGESTIÓN Y CODIGESTIÓN ANAEROBIA DE RESIDUOS AGRÍCOLAS, GANADEROS Y LODOS DE DEPURADORA”, ha sido realizada bajo nuestra dirección por D. Brahim Arhoun, reuniendo, a nuestro juicio, los requisitos necesarios para que su autor pueda optar al grado de Doctor.

Lo que certificamos a los efectos oportunos, en Málaga, a 09 de Enero del 2017.

Directores

Dr. D. Francisco García Herruzo

Dr. D. José Miguel Rodríguez Maroto

Catedrático de Universidad

Catedrático de Universidad

Universidad de Málaga

Universidad de Málaga



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

DEDICACIÓN

*“Por sus Sacrificios,
su Afición y su Incondicional Apoyo”*

A mis padres,

A mi hermana,

A mi tío



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Agradecimientos

Tras los años de trabajo y esfuerzo que ha supuesto la realización de ésta Tesis, quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que, de un modo u otro, la han hecho posible.

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis el Catedrático D. Francisco García Herruzo y el Catedrático D. José M. Rodríguez Maroto, por su ayuda, dedicación, apoyo y confianza durante estos años. Gracias por creer en mí y en mis posibilidades y concederme la financiación para realizar dicha tesis doctoral.

Asimismo quisiera mostrar mi gratitud al resto de miembros del grupo de Ingeniería y Gestión Ambiental (RNM-281), en el que he desarrollado esta Tesis, de manera especial al Dr. César Gómez-Lahoz y Dr. Carlos Vereda-Alonso por brindarme su ayuda siempre que la he necesitado.

Quiero expresar mi gratitud a los Pr. Aniss Bakkali y Pr. Rachad El Mail, por su apoyo y sus consejos, que me han aportado muchísimo.

Mis agradecimientos a D. Pedro Díaz Coca, técnico del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga, por su ayuda: he aprendido mucho de tí. Así como a Dña. María José, Secretaria del Departamento.

Iguelmente, mis agradecimientos a mis compañeras de laboratorio: Ana, María, Ana Belén, Gema e Irene; yo les rindo homenaje por haber compartido conmigo su espacio de trabajo, así como su amistad.

Y de una manera más especial quisiera dar las gracias a mis padres, mis hermanas y a todos mis familiares sin los cuales no habría sido capaz de llegar hasta aquí. Agradezco a mis primos Houssain, Redouane, Youssef y Mohammed y a mi amigo Seraj que me han apoyado siempre.

Brahím



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Muchas regiones de España se distinguen por una agricultura altamente productiva y una industria porcina intensiva que generan grandes cantidades de residuos orgánicos. Además, la cantidad de lodo de depuradora se incrementa cada año. En términos de respeto del medio ambiente, ello hace necesaria una buena gestión de estos residuos.

A modo de ejemplo, estos residuos pueden ser buenos candidatos para la producción de bioenergía. La digestión anaerobia, por un lado, es una prometedora vía y una sólida alternativa a los tratamientos convencionales y, por otro, este proceso además de reducir el impacto ambiental y la cantidad de residuos orgánicos y permite la producción de metano, pudiendo revalorizarlos como bioenergía.

En este trabajo, se ha estudiado el efecto de la carga orgánica volumétrica (COV) y los modos de alimentación (modo discontinuo *vs* modo continuo) de residuos de pera como monosustrato, evaluando sus impactos sobre la estabilidad del digestor y la producción de biogás. Se observó que la alimentación en continuo presenta muchas ventajas en términos de la cantidad del residuo a tratar ($10,5$ vs $6 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$) y del volumen de biogás producido ($23,21$ vs $13,71 \text{ L d}^{-1}$), incluso en la estabilidad del digestor.

En el caso de purines de cerdo, se evaluó y comparó la digestión anaeróbica de muestras que provienen de diferentes balsas de decantación de granja, así como de muestras pretratadas por sedimentación o centrifugación. Asimismo, se investigó la opción de concentrar los purines de salida de la granja aumentando la fracción sólida y se detectó una mejora en la producción específica de metano de $0,158 \text{ L g}_{\text{sv}}^{-1}$ a $0,249 \text{ L g}_{\text{sv}}^{-1}$. Sin embargo, en el caso de la monodigestión de purines de cerdo, la producción de biogás es baja y existe riesgo de inhibición a causa del amonio.

La codigestión anaerobia presenta amplias posibilidades de aplicación puesto que permite el tratamiento conjunto de distintos sustratos. En este sentido, se evaluó la codigestión de los purines de cerdo (PC) con residuos de fruta (RF). Así, se detectó un incremento en la producción de biogás de $0,48 \text{ L L}^{-1}\text{d}^{-1}$ a $3,33 \text{ L L}^{-1}\text{d}^{-1}$ y de eliminación de materia orgánica de 49% a 70% para una relación RF/PC de 92:8. Asimismo, la relación C/N incrementa de $8,56$ a $25,54$, lo cual conlleva una disminución del riesgo de inhibición por amonio o por ácidos grasos volátiles. Por lo tanto, esta opción puede ser una buena alternativa para la mejora del rendimiento energético y de los beneficios económicos y medioambientales de una planta a escala de granja.

También se ha explorado el potencial de la codigestión de lodos mixtos municipales (LMM) procedentes de las EDAR con residuos de fruta y verdura (FVW) generados en el mercado central de Málaga. Se investigó el efecto de las diferentes ratios de FVW/LMM y la carga orgánica (COV) a un tiempo de retención hidráulico constante (20 d) y se encontró que el aumento de la proporción de FVW en la mezcla favorece un incremento de la la tasa de producción de biogás pasando de 0,48 L L⁻¹d⁻¹ a 3,10 L L⁻¹d⁻¹ y de eliminación de sólidos volátiles de 39 % a 82 %. Además, el digestor se mantuvo estable durante todos los ensayos.

Asimismo, en el caso de la codigestión de LMM y FVW, se evaluó el efecto de la estacionalidad sobre el rendimiento y la estabilidad del digestor, observándose que las características de los FVW de diferentes estaciones del año son relativamente similares, incluso para los LMM. Los resultados obtenidos reflejan la estabilidad del digestor con unas escasas diferencias respecto a la producción de biogás, al mismo tiempo que permiten tener una visión general sobre la posibilidad de la introducción de residuos de fruta y verdura junto con los lodos mixtos municipales en los digestores anaerobios de las EDAR.

TABLA DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Situación ambiental y energética	1
1.1.1. Situación energética en España	3
1.1.2. Gestión de los residuos en España.....	5
1.1.3. Las energías renovables como alternativa	7
1.2. La gestión de residuos orgánicos	8
1.2.1. Residuos de fruta y verdura	8
1.2.2. Purines de cerdo	9
1.2.3. Lodos de depuradora	11
1.3. Fundamentos de la digestión anaerobia	13
1.3.1. Etapas de la fermentación metanogénica.....	14
1.3.2. Parámetros de operación y control	17
1.3.3. Producción de subproductos.....	25
1.3.4. Tipos de biodigestores	26
1.4. Usos del biogás	37
1.4.1. Potencial energético de biogás	37
1.4.2. Purificación y acondicionamiento	39
1.4.3. Producción de biogás en España y la Unión Europea (UE)	41
1.5. La tecnología de la codigestión.....	43
1.5.1. Principios básicos de la digestión conjunta de sustratos	43
1.5.2. Tipos de sustratos en la codigestión	44
1.5.3. Codigestión en estaciones depuradoras de aguas residuales	53
1.6. Marco legislativo	55
1.6.1. Marco legislativo en la Unión Europea	55
1.6.2. Marco legislativo en España.....	57
1.7. Objetivos.....	60
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	61
2.1. Descripción del digester experimental utilizado.....	61
2.2. Arranque del digester con lodo digerido (inóculo).....	63
2.3. Métodos analíticos	63
2.3.1. Análisis de composición de biogás.....	63
2.3.2. Determinación de los Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV).....	64

2.3.3.	Determinación de la alcalinidad	65
2.3.4.	Determinación de nitrógeno amoniacal	65
2.3.5.	Demanda química de oxígeno total y soluble (DQO _{total} y DQO _{soluble})	65
2.3.6.	Análisis elemental (C, H, N, O, S)	66
2.3.7.	Cromatografía iónica	66
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	67
3.1.	Influencia de la alimentación en la producción de biogás	67
3.1.1.	Metodología específica.....	67
3.1.2.	Características del inóculo y de las diferentes partes de residuo de pera	71
3.1.3.	Sistema en discontinuo	73
3.1.4.	Sistema en continuo.....	81
3.1.5.	Comparación entre el sistema discontinuo y continuo	90
3.2.	Estudios previos de codigestión.....	100
3.2.1.	Metodología.....	100
3.2.2.	Comparación de la digestión anaerobia para distintos purines de cerdo.....	102
3.2.3.	Efecto de la carga orgánica de PC-0+FS sobre la estabilidad de la digestión anaerobia	109
3.2.4.	Co-digestión anaerobia de purines de cerdo y residuos de pera.....	112
3.3.	Codigestión de residuos de fruta y purines de cerdo	120
3.3.1.	Metodología.....	120
3.3.2.	Caracterización de inóculo y de los sustratos	121
3.3.3.	La digestión de residuo de fresa como mono-sustrato	122
3.3.4.	La codigestión de residuos de fresa con purines de cerdo.....	128
3.4.	Codigestión de residuos de fruta y verdura y lodos mixtos de EDAR. Estabilidad del digestor.....	136
3.4.1.	Metodología.....	136
3.4.2.	Caracterización de inóculo y de los sustratos.....	140
3.4.3.	La digestión de residuos de fruta y verdura (FVW) como monosustrato....	141
3.4.4.	Co-digestión de FVW con los lodos municipales mixtos (LMM)	147
3.5.	Codigestión de residuos de fruta y verdura y lodos mixtos de EDAR. Variación de composición	154
3.5.1.	Metodología.....	155
3.5.2.	Caracterización del inóculo y de los sustratos.....	156

3.5.3. Comparación de la codigestión de FVW_n con los LMM_n de diferentes estaciones del año.....	159
4. CONCLUSIONES.....	173
5. PUBLICACIONES	177
6. BIBLIOGRAFIA.....	179
ANEXO I	191

TABLA DE FIGURAS

Figura 1.1. Concepto de desarrollo sostenible.....	1
Figura 1.2. Consumo de energía final en 2014.....	3
Figura 1.3. Puntos de generación de lodos en una EDAR (González, 2015).....	11
Figura 1.4. Esquema en el que se representan las principales etapas del metabolismo anaerobio así como los compuestos más representativos del proceso (Esteban, 2014).	14
Figura 1.5. Post-Tratamiento (Digestato). Acondicionamiento-Separación S-L (IDAE, 2011).....	26
Figura 1.6. Clasificación general de los sistemas para la digestión anaerobia (Schön, 2009)	28
Figura 1.7. Diferentes esquemas de reactores anaeróbicos en dos etapas (Bouallagui et al., 2005).....	35
Figura 1.8. Principales opciones de conversión y de utilización del biogás y del digestato (Schön, 2009)	38
Figura 1.9. Equivalencia de biogás con otras fuentes de energía (MAPAMA, 2010)	39
Figura 1.10. Alternativas de utilización del biogás y sus requerimientos de purificación (FAO, 2011)	40
Figura 1.11. Evolución de la producción de biogás de diferentes origen (adaptación de los datos numéricos de (EurObserv'ER, 2016).....	42
Figura 1.12. Distribución de co-sustratos utilizados con los purines de cerdo según la bibliografía (Mata-Alvarez et al., 2014).....	46
Figura 2.1. Instalación experimental para la producción de biogás	62
Figura 2.2. Esquema del sistema utilizado en la producción de biogás	62
Figura 2.3. Cromatograma de una muestra de biogás producido	64
Figure 3.1. Configuración de sistema de alimentación en continuo.....	68
Figura 3.2. Curva de calibración del sistema de alimentación en continuo (a) velocidad lenta (b) velocidad rápida	68
Figura 3.3. Esquema del proceso y el proceso experimental utilizado.....	69
Figura 3.4. Jeringa usada para la alimentación en discontinuo	70
Figura 3.5. Separación S-L después de la centrifugación.....	70
Figura 3.6. Influencia del tiempo de centrifugación en la separación de la fracción S-L ...	71
Figura 3.7. Evolución de los valores de pH en modo discontinuo a diferentes COV	74
Figura 3.8. Evolución del volumen acumulado de biogás en modo discontinuo a diferentes COV.....	75
Figura 3.9. Evolución de la tasa de producción de biogás en modo discontinuo a diferentes COV.....	76
Figura 3.10. Evolución de la concentración de metano en modo discontinuo a diferentes COV.....	77
Figura 3.11. Evolución de potencial redox de metano en modo discontinuo a diferentes COV.....	78
Figura 3.12. Evolución de biogás acumulado (a), de pH (b), de la concentración de CH ₄ (c) y del potencial redox (d) para COV de 6,0 y 7,5 (g L ⁻¹ d ⁻¹)	80
Figure 3.13. Comparación entre la fracción líquida et la pulpa a COV = 4.5 (g L ⁻¹ d ⁻¹)	83
a: volumen de biogás acumulado. b: valor de pH. c: concentración instantánea de CH ₄ , d: potencial redox.	83
Figure 3.14. Evolución de los valores de pH en modo continuo a diferentes COV	84
Figure 3.15. Evolución de la producción de biogás en modo continuo a diferentes COV..	85
Figure 3.16. Variación de la tasa de producción de biogás en modo continuo a diferentes COV	86

Figure 3.17. Evolución de la concentración de metano en modo continuo a diferentes COV
87

Figure 3.18. Evolución del potencial redox en modo continuo a diferentes COV	88
Figura 3.19. Evolución de biogás acumulado (a), de pH (b), de la concentración de CH ₄ (c) y del potencial redox (d) para COV 10,5 y 12,0 (g L ⁻¹ d ⁻¹)	90
Figura 3.20. Producción de biogás en función de COV	91
Figura 3.21. Producción específica de metano en función de COV	92
Figura 3.22. Tasa de producción de biogás en función de la tasa de carga orgánica	93
Figura 3.23. Concentración de metano para diferentes COV	94
Figura 3.24. Variaciones de pH en función de COV	95
Figura 3.25. Variación de potencial redox en función de COV	96
Figura 3.26. Eliminación de SV% en función de la COV	97
Figura 3.27. Resultados obtenidos para COV = 6 (g L ⁻¹ d ⁻¹). a: volumen acumulado de biogás. b: valor de pH. c: concentración de CH ₄ , d: potencial redox	99
Figura 3.28. Esquema de diferentes partes de recogida de purines en la granja	101
Figura 3.29. Tasa de producción de biogás y de metano de diferentes tipos de purines de cerdo	105
Figura 3.30. Producción específica de biogás y de metano de diferentes tipos de purines de cerdo	106
Figura 3.31. Comparación de la concentración de iones en el inóculo y en el digestato después de la digestión de los diferentes tipos de purines.	107
Figura 3.32. Comparación de la concentración de amonio en inóculo y en los purines inicial, y después de la digestión anaerobia	109
Figura 3.33. Tasa de producción de biogás y de metano en función de COV	110
Figura 3.34. Producción específica de biogás y de metano en función de COV	111
Figura 3.35. Evolución de los cationes y aniones a diferentes COV	112
Figura 3.36. Tasa de producción de biogás y de metano en función de COV	117
Figura 3.37. Producción específica de biogás y de metano en función de COV	118
Figura 3.38. Evolución de amonio y de pH en función de COV	119
Figura 3.39. Tasa de producción de biogás y CH ₄ para diferentes cargas COV	123
Figura 3.40. Producción específica de biogás y de CH ₄ para diferentes cargas COV	124
Figura 3.41. Evolución de los valores de pH diariamente para diferentes cargas COV ...	125
Figura 3.42. pH y la concentración de CH ₄ para diferentes cargas COV	126
Figura 3.43. Potencial redox para diferentes cargas COV	127
Figura 3.44. Eliminación de SV para diferentes cargas COV	128
Figura 3.45. Tasa de la producción de biogás y CH ₄ para diferentes ratios (RF/PC) para diferentes SV/ST	131
Figura 3.46. Tasa de la producción de biogás y CH ₄ para diferentes ratios relaciones C/N	132
Figura 3.47. Producción específica de biogás y de CH ₄ para diferentes ratios (RF:PC) versus SV/ST	133
Figura 3.48. pH y el potencial redox valores en diferentes proporciones de residuo de fresa: purines de cerdo (RF:PC)	134
Figura 3.49. Eliminación de sólidos volátiles versus SV/ST	135
Figura 3.50. Etapas de preparación de residuo de FVW para la digestión anaerobia: (a) recolección, (b) inventario, (c) reducción de tamaño	137
Figura 3.51. Envasado y almacenamiento de los lodos municipales mixtos	138
Figura 3.52. Tasa de producción de biogás y de CH ₄ en función de la COV	142
Figura 3.53. Producción específica de biogás y de metano en función de COV	143
Figura 3.54. pH y la concentración de metano en función de COV	144

Figura 3.55. Alcalinidades AT, AP, AI y ratio AI/AP en función de COV	145
Figura 3.56. Eliminación de sólidos volátiles en función de COV	146
Figura 3.57. Variación de la tasa de producción de biogás y de metano y la carga orgánica (COV) durante la digestión anaerobia.	147
Figura 3.58. Tasa de producción de biogás y de metano en función de COV	148
Figura 3.59. Producción específica experimental y teórico de biogás y de metano en función de COV	150
Figura 3.60. pH and % CH ₄ en función de COV	151
Figura 3.61. Alcalinidades y el ratio AI/AP en función de COV	152
Figura 3.62. Variaciones de amonio y eliminación de sólidos volátiles en función de COV	153
Figura 3.63. Inventario representativo de los residuos de fruta y verdura de cada estación del año	155
Figura 3.64. Carga orgánica volumétrica en función de FVW _n /LMM _n	160
Figura 3.65. Tasa de producción de biogás en función de FVW _n /LMM _n	161
Figura 3.66. Tasa de producción de metano en función de FVW _n /LMM _n	162
Figura 3.67. Producción específica de biogás (A) y de metano (B) en función de FVW _n /LMM _n	164
Figura 3.68. Evolución de la concentración de CH ₄ en función de FVW _n : LMM _n	166
Figura 3.69. Evolucion de los valores de pH en función de FVW _n : LMM _n	167
Figura 3.70. Evolución de AT, AP, AI y AI/AP y AI/AT en función de FVW _n : LMM _n	171
Figura 3.71. Evolución de la eliminación de SV en función de FVW _n /LMM _n	172

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Consumo de energía final (ktep)	4
Tabla 1.2. Destino final de lodos de depuradora en España y CC.AA Andalucía	12
Tabla 1.3. Comparación entre digestor mesofílico y termofílico (Gerardi, 2003)	18
Tabla 1.4. pH óptimo de crecimiento para varios géneros de bacterias metanogénicas (Gerardi, 2003)	21
Tabla 1.5. Concentraciones críticas de varios inhibidores (Appels et al., 2008).....	24
Tabla 1.6. Componentes del biogás en función del sustrato utilizado	25
Tabla 1.7. Indicadores de un digestor anaeróbico inestable (Gerardi, 2003).....	36
Tabla 1.8. Características generales del biogás (Deublein and Steinhauser, 2010)	37
Tabla 1.9. Técnicas de purificación de biogás.....	40
Tabla 1.10. Producción total de biogás (ktep) en la UE 2013-2014 (EurObserv'ER, 2015)	41
Tabla 1.11. Algunos inconvenientes de sustratos orgánicos (Mata-Alvarez et al., 2014)...	43
Tabla 1.12. Ejemplos de plantas de codigestión a escala real que se operan actualmente en España (Esteban, 2014)	49
Tabla 1.13. Algunas EDAR que usan la codigestión de lodos de depuradora con residuos orgánicos (Mata-Alvarez et al., 2014).....	54
Tabla 3.1. Características del inóculo y de los diferentes partes de los residuos de pera, ..	72
Tabla 3.2. Análisis de aniones y cationes en el inóculo y en los residuos de pera.....	72
Tabla 3.4. Nomenclatura de las distintas muestras de purines de cerdo y las mezclas utilizadas.....	101
Tabla 3.5. Características de inóculo y los diferentes tipos de purines de cerdo.	103
Tabla 3.6. Análisis de cationes y aniones iniciales de la fracción líquida de purines de cerdo (mg L ⁻¹).....	104
Tabla 3.7. Rendimiento de producción de biogás y de metano de diferentes tipos de purines de cerdo	106
Tabla 3.8. Caracterización de inóculo y de purines de cerdo y de los residuos de pera....	113
Tabla 3.9. Caracterización de principales mezclas de purines de cerdo y de residuos de pera	115
Tabla 3.10. Análisis de cationes y aniones iniciales de la fracción líquida de los residuos (mg L ⁻¹).....	115
Tabla 3.11. Rendimiento de producción de biogás y de metano de diferentes de residuos.	118
Tabla 3.12. Principales características de los sustratos utilizados para la digestión anaerobia.....	122
Tabla 3.13. Características de las materias primas en la proporción de mezcla de diferentes residuos de fresas y de purines de cerdo (RF:PC)	130
Tabla 3.14. Inventario de los residuos de fruta y verdura utilizados.....	137
Tabla 3.15. Características de los sustratos utilizados en la digestión anaerobia.....	141
Tabla 3.16. Nomenclatura de las distintas FVW:LMM de cada estación del año	155
Tabla 3.17. Características de inóculo utilizados en la digestión anaerobia	157
Tabla 3.18. Composición de residuos de fruta y verdura utilizada (% p)	157
Tabla 3.19. Características de los sustratos utilizados en la digestión anaerobia.....	158
Tabla 3.20. Producción específica de biogás (PEB) y de metano (PEM) en función de FVW _n : LMM _n (L g ⁻¹).....	165

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Situación ambiental y energética

La economía, el medio ambiente y el bienestar social de un país están directamente relacionados con sus recursos energéticos. Toda sociedad que quiera ser estable y operar con independencia de las fluctuaciones de la situación socioeconómica mundial, debe disponer de recursos suficientes de energía, así como de una gestión eficaz de la misma. Si se considera que la energía es el combustible de la economía, es lógico pensar que su crecimiento es el principal factor que estimula la demanda energética. El objetivo energético actual pretende utilizar menos energía para producir más bienes y servicios mediante la diversificación energética y la aplicación del concepto de desarrollo sostenible.

Por otra parte, la oscilación del precio de los recursos energéticos de origen fósil en el mercado internacional, las crecientes preocupaciones para limitar las emisiones de gases de efecto invernadero de origen fósil y la seguridad energética impulsan la búsqueda de fuentes de energía alternativas.

La Cumbre de la Tierra de Río de 1992 se caracterizó por la toma de conciencia de la comunidad internacional de los problemas ambientales existentes, que pesan cada vez más en las decisiones de los países en términos de desarrollo sostenible, capaz de garantizar a las poblaciones un futuro seguro y armonioso.

El objetivo del desarrollo sostenible consiste en definir los modos de vida para conciliar el progreso económico, la justicia social y la preservación del medio ambiente (figura 1.1). En el programa Agenda 21, se establece una serie de acciones para el siglo XXI orientadas hacia el desarrollo sostenible. Este programa es actualmente la referencia para la puesta en marcha de las políticas ambientales a escala local.



Figura 1.1. Concepto de desarrollo sostenible

La Convención Marco del Cambio Climático de las Naciones Unidas adoptó, a finales del año 1997, el Protocolo de Kioto, por el cual los países industrializados y de economías en transición se comprometieron a limitar las emisiones de los seis gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs y SF₆) entre 1990 y el período 2008-2012 (MINETAD, 2015).

A raíz de las crisis del petróleo del siglo XX, el informe Brundtland y el Protocolo de Kioto formalizan los interrogantes ante los desafíos a los que se enfrenta el medio ambiente y las generaciones futuras. Las alarmantes tasas de la demanda de energía, y el consumo mundial con crecimiento exponencial, superan actualmente a las fuentes de abastecimiento locales, convirtiéndose en un motivo de preocupación. Así, es crucial para el crecimiento económico a largo plazo y para la seguridad energética, disponer de una visión más allá de las energías fósiles, ya que existen muchas incertidumbres tanto respecto a su oferta como en cuanto a los riesgos ambientales que conlleva su explotación.

El impacto causado por el uso de las energías fósiles no se limita sólo a su consumo, sino en todas las etapas de su ciclo de vida (desde su extracción hasta su utilización). Entre los principales daños causados al medio ambiente, cabe citar las emisiones de gases de efecto invernadero, la contaminación del agua superficial y subterránea, la producción de residuos sólidos, la degradación del suelo, los impactos paisajísticos, etc. Las energías renovables parecen responder a las expectativas: independencia respecto a las energías fósiles y baja producción de gases de efecto invernadero.

En el campo internacional, en lo concerniente al ámbito del cambio climático, del 30 de noviembre al 12 de diciembre 2015 se celebró, en París (Francia), la vigésimo primera Conferencia de las Partes de la Convención Marco de ONU. sobre el Cambio Climático (COP-21). Asimismo, se llevó a cabo la undécima sesión de la Conferencia de las Partes en calidad de reunión de las Partes del Protocolo de Kioto (COP-MOP11). La COP21 terminó con la adopción del Acuerdo de París que establece el marco global de lucha contra el cambio climático a partir de 2020. Este acuerdo tiene como objetivo fundamental evitar que el incremento de la temperatura media global supere los 2°C respecto a los niveles preindustriales y busca, además, promover esfuerzos adicionales que hagan posible que el calentamiento global no supere los 1,5 °C. Como continuación de esta conferencia, se celebró en Marrakech (Marruecos), del 7 al 18 de noviembre de 2016, la vigésimo segunda sesión de la Conferencia de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (COP22), así como la duodécima sesión de la Conferencia de las

Partes en calidad de Reunión de las Partes del Protocolo de Kioto (COP-MOP12). En la COP22, las Partes de la Convención han alcanzado distintos acuerdos entre los que se pueden destacar los siguientes (MAPAMA, 2016a):

- Elaboración de las reglas del Acuerdo de París y fijación de un calendario claro para su desarrollo.
- Avances sobre los compromisos y acciones pre 2020 que permitirán progresar en todas las áreas de lucha contra el cambio climático en el ámbito de la Convención.
- Avances en el paquete de solidaridad para los países en desarrollo en las áreas de financiación, fortalecimiento de capacidades y desarrollo y transferencia de tecnología.

1.1.1. Situación energética en España

El consumo de energía final en España durante 2014, incluyendo el consumo para usos no energéticos fue de 83.525 kilotoneladas equivalentes de petróleo (ktep), un 2,7% inferior al del 2013, y, en menor medida, un 1,7% en energía primaria. La demanda final de electricidad ha descendido en un 1,9%, mientras la producción eléctrica lo ha hecho en un 2%, con un incremento del 5,5% en la producción en centrales de carbón, un descenso del 17,6% en la producción con gas natural y un incremento del 1,2% con energías renovables. Esta evolución se ha debido a la situación económica y a la estructura de sectores consumidores, ya que se han dado similares condiciones climáticas y a economizar entre los dos años 2013 y 2014 (MINETAD, 2015). En la tabla 1.1 se indica el consumo de energía final de los años citados y la tasa de variación producida por tipos de energía, así como su estructura (figura 1.2), según fuente del Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital.

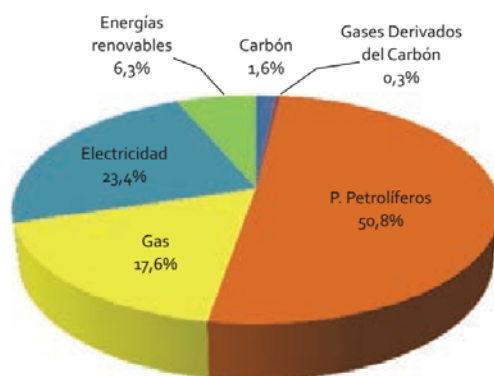


Figura 1.2. Consumo de energía final en 2014

Tabla 1.1. Consumo de energía final (ktep)

	2013	2014	Tasa de variación %
Carbón	1.523	1.315	-13,7
Gases Derivados del Carbón	230	232	0,9
Productos Petrolíferos	39.054	38.572	-1,2
Gas	14.784	14.156	-4,2
Electricidad	19.953	19.576	-1,9
Energías renovables	5.293	5.294	0,0
Total usos energéticos	80.836	79.145	-2,1
Usos no energéticos			
Carbón	0	42	
Productos Petrolíferos	4.549	3.841	-15,6
Gas natural	470	539	14,7
Total usos finales	85.855	83.525	-2,7

En cuanto a la situación de las energías renovables en 2014, prácticamente se ha dado una compensación entre las demandas asociadas a los biocarburantes, energía solar térmica y geotermia, con aumentos respectivos del 6,7%, 8,5% y 1,7% y las asociadas a la biomasa y al biogás, que han experimentado disminuciones del 1,9% y 8,8%, respectivamente. Esto último, obedece sobre todo a las menores producciones de las centrales de cogeneración con biomasa y biogás y, por lo tanto, una menor utilización de los calores útiles de las mismas. La biomasa continúa siendo el recurso renovable dominante, cubriendo en 2014 el 75,6% de la aportación de las energías renovables a la demanda final de energía (MINETAD, 2015).

Las energías renovables mantienen una tendencia de manera continua y ascendente a partir del año 2005, en que estas fuentes recibieron un gran impulso de la mano del Plan de Energías Renovables, PER, 2005-2010 (IDAE, 2005). El Gobierno de España ha elaborado un nuevo Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) para el periodo 2011 - 2020 (MINETAD, 2010). Este Plan incluye el diseño de nuevos escenarios energéticos y la incorporación de objetivos acordes con la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, El principal objetivo del plan 2011-2020 consiste en alcanzar al menos un 20% de obtención de energía de fuentes renovables, respecto al consumo final de energía antes del 2020, llegando a una contribución de las fuentes renovables al sector del transporte de un 10% como mínimo para el año 2020.

Según el plan (PANER), la energía eólica seguirá siendo la energía renovable que más aporte, seguida de la energía solar. Por su parte, las procedentes de la biomasa, el biogás y los residuos verán incrementadas su contribución al suministro eléctrico.

Según el Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital en el informe « La Energía en España 2014 » (MINETAD, 2015), uno de los hitos más relevantes de la política energética europea durante 2014 ha sido la aprobación del «Marco de actuación en materia de Clima y Energía hasta el año 2030», acordado durante el Consejo Europeo de octubre de 2014. Este acuerdo, que deberá aplicarse en la UE a partir de 2021, incluye entre los principales objetivos de política energética europea para 2030:

- Reducir obligatoriamente las emisiones de gases de efecto invernadero de la Unión por lo menos en un 40 % para 2030 con respecto a los valores de 1990.
- La cuota de energías renovables dentro del consumo total de energía de la UE en 2030 será como mínimo del 27 %.

La utilización de energía fósil no es la única responsable de los problemas ambientales, también la agricultura y la industria generan problemas para el medio ambiente. Durante mucho tiempo los efluentes de ambos sectores han sido vertidos sin precaución, ya que los residuos agrícolas y de la industria agroalimentarias eran considerados poco contaminantes, debido a su carácter natural (materia orgánica). Sin embargo, su alta carga orgánica presenta riesgos para el medio ambiente ya que su degradación implica el consumo de oxígeno disuelto en agua, limitando así el crecimiento de los demás organismos presentes en el medio, y su deposición genera grandes cantidades de lixiviado. La contaminación agrícola ha empeorado la calidad del suelo y de las aguas superficiales y subterráneas. Esta contaminación es atribuida a la utilización masiva de fertilizantes y productos fitosanitarios, así como los residuos ganaderos procedentes de la cría intensiva. Estos vertidos, fuertemente cargados de nitrógeno y fósforo, favorecen la eutrofización de los cursos de agua cuando son transportados por las aguas de lluvia hacia los medios acuáticos circundantes.

1.1.2. Gestión de los residuos en España

Los residuos constituyen uno de los problemas ambientales más graves de las sociedades modernas. El concepto de residuo es definido en la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados, como “cualquier sustancia u objeto que su poseedor deseché o tenga la intención u obligación de desechar”. El modo de clasificar los residuos puede ser muy

variado, ya que se pueden establecer clasificaciones atendiendo a distintos criterios, como son: origen, características físico-químicas y peligrosidad.

La gestión de residuos en Europa se rige por la Directiva 2008/98 sobre los residuos, transpuesta a la legislación española a través de la Ley 22/2011 de residuos y suelos contaminados. En ambas se establece la siguiente jerarquía, que ha de servir de orden de prioridades en la legislación y la política sobre la prevención y la gestión de los residuos:

- Prevención
- Preparación para la reutilización
- Reciclado
- Otro tipo de valorización, por ejemplo, la valorización energética
- Eliminación.

En general, la clasificación más utilizada corresponde al origen de los residuos, se puede desatacar: Residuos industriales, agrícolas y ganaderos, sanitarios, urbanos y biorresiduo. Una proporción de estos residuos se caracterizan por su alto contenido en materia orgánica y por su biodegradabilidad. En 2014, la cantidad total de residuos generados en España por la totalidad de actividades económicas y hogares fue 111 millones de toneladas (FAOSTAT, 2014a), según el Instituto Nacional de Estadística, en España el tratamiento final de residuos alcanzó 49,8 millones de toneladas en 2014, lo que representa un incremento del 9.4 % respecto al año anterior. Los residuos generados en la industria se cifran 38,7 millones de toneladas de residuos, de las que 3,4% correspondieron a la categoría de peligrosos. Como residuos urbanos se recogieron 21,3 millones de toneladas en 2014 (459,1 kilogramos de residuos urbanos por habitante), y un 2,1% menos que en el año anterior. De éstos, 17,5 millones correspondieron a residuos mezclados y 3,8 millones a residuos de recogida separada. Del total de residuos, el 54,3% se destinó al reciclado, el 38,9% al vertido y el 6,8% a la incineración (INE, 2016). El tratamiento de los residuos supone un coste elevado, por lo que para su gestión, se presenta, sin duda, son necesarios nuevas tecnologías que resulten no sólo eficientes sino económicamente viables.

Así por a prevención y la gestión adecuada de estos residuos contribuyen a la gestión sostenible de los recursos, a la protección del suelo y agua y ayuda a combatir el cambio climático. Por esta razón resulta de gran interés el concepto de residuo como recurso, que

es una vía para dar valor a estos residuos mediante su valorización tanto agrícola, como abono, o como energía renovable.

1.1.3. Las energías renovables como alternativa

Las energías renovables se definen como toda forma útil de energía procedente de una fuente renovable cuyo aprovechamiento actual no limita la disponibilidad futura. Estas energías que se producen permanentemente, son inagotables, no consumen recursos y causan menos impactos medioambientales que los combustibles convencionales. Asimismo, las energías renovables contribuyen de manera importante a la seguridad futura del suministro de energía, al crecimiento económico, a la creación de empleo, así como a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Además, son un sustituto de las energías fósiles y por otra parte, ofrecen los medios de producción de energía a escala local, reduciendo así la dependencia con respecto a los países exportadores de combustibles fósiles. Existen diversas fuentes de energías renovables, que son de naturaleza hidráulica, solar, geotérmica, eólica, biomasa, biogás, etc.

Una alternativa técnica y económica interesante a la energía de origen fósil es la explotación de residuos orgánicos. Para la conversión de los residuos orgánicos en energía existen diversos procesos, entre ellos, la digestión anaerobia para la producción de metano puede considerarse, sin duda, uno de los más ventajosos. Todo ello es consecuencia de que el metano obtenido es un combustible limpio, si se compara con los combustibles fósiles convencionales, al producir menos contaminantes atmosféricos y dióxido de carbono por unidad de energía.

El uso creciente de la digestión anaerobia se inscribe así en una política de desarrollo sostenible. Los yacimientos de materia orgánica que puede utilizarse para producir biogás son numerosos. Los principales sustratos a partir de los cuales obtener esta fuente renovable de energía son: los residuos agrícolas, ganaderos y otros residuos agroindustriales, la fracción orgánica de los residuos domésticos y similares, los lodos de depuradora (EDAR) o los cultivos energéticos.

El uso controlado la digestión anaerobia natural permite valorizar los residuos orgánicos mediante la producción de biogás, una fuente de energía que puede ser utilizada con fines diversos (cogeneración, calor, motor a gas, combustible) y de producir electricidad. Por otra parte, el digestato resultante del tratamiento de residuos orgánicos es

explotado como fertilizante agrícola, de ahí su interés a la vez económico y medioambiental.

La producción local de una fuente de energía como el biogás reduce la dependencia de los combustibles fósiles importados. Así, la recuperación de la materia orgánica y la sustitución de combustibles de origen fósil por el biogás contribuyen a los esfuerzos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Desde el punto de vista medioambiental, cabe destacar que la contribución neta de su proceso generación-consumo al incremento del contenido de CO₂ en la atmósfera es nula, lo que supone una importante ventaja de cara a cumplir los compromisos del protocolo de Kioto. En definitiva, la utilización de la digestión anaerobia para el tratamiento de los residuos orgánicos no solamente reduce su impacto ambiental, sino que permite el reciclado de la materia y de la energía contenidos en los mismos. Además, la reducción de las importaciones de combustibles fósiles fomentará la autosuficiencia energética y la balanza comercial.

1.2. La gestión de residuos orgánicos

1.2.1. Residuos de fruta y verdura

La producción de frutas y verduras (FV) aumenta con el crecimiento de la población mundial acompañada con un incremento en su consumo per cápita, debido a sus valores nutricionales. España es el primer exportador de frutas y hortalizas de la Unión Europea y uno de los tres primeros exportadores mundiales junto con China y EEUU. El sector tiene una clara vocación exportadora ya que el 47% de la producción (media 2008 – 2012) se destina a la exportación, siendo además el primer subsector dentro del conjunto de las exportaciones del sector agroalimentario. En 2012, la exportación alcanzó 12,1 millones de toneladas con un valor de 10.829 millones de euros. Andalucía es entre las principales comunidades autónomas en exportación de fruta y hortalizas (MAPAMA, 2012).

La demanda en el mercado nacional e internacional de FV crea zonas de producción intensiva y genera una gran cantidad de residuos que requieren una gestión adecuada. Los residuos producidos están compuestos por las plantas o por el propio producto agrícola. Una acumulación de estos residuos en las proximidades de los cultivos, es origen de diversos problemas: aparición de plagas que afectan a los nuevos cultivos, presencia de malos olores y otras condiciones insalubres. Estos residuos no se generan solamente en las zonas agrícolas, sino que se producen en todas las etapas de la cadena de producción y de distribución, como en los mercados centrales o en las empresas de envasado de sus

conservas. En los mercados centrales, las FV que no cumplen los requisitos estándar generan una gran cantidad de residuos cuya acumulación puede crear graves problemas ambientales.

En general, los residuos de fruta y de verdura (FVW), se caracterizan por un contenido total de sólidos (ST) entre el 8 y el 18% en peso, siendo los sólidos volátiles (SV) casi un 90% de los mismos. En general, la fracción orgánica supone en torno a un 75 % de azúcares y hemicelulosa, 10% de celulosa y 5% de lignina. Es precisamente este elevado contenido (75%) de materia orgánica fácilmente biodegradable en estos residuos, junto con su elevada humedad, que aumenta su biodegradabilidad (Bouallagui et al., 2005), lo que constituye una importante fuente de molestias y problemas ambientales como la generación de lixiviados y las emisiones de gases de efecto invernadero en los lugares donde son depositados

La gestión y el tratamiento de los residuos están regulados normativamente a todos los niveles institucionales. Al nivel europeo existen distintas Directivas referentes a la gestión de residuos. Entre las más relevantes destacan la Directiva 1999/31/CE, 26 de abril, dirigida a limitar el vertido de determinados residuos, o la Directiva 2008/98/CE del parlamento europeo sobre la prevención y control integrados de contaminantes.

Con respecto al marco legislativo español, se puede destacar la Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados, así como el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2008-2015 (MAPAMA, 2008a). En Andalucía, se puede destacar el Decreto 397/2010, de 2 de noviembre, por el que se aprueba el Plan Director Territorial de Residuos No Peligrosos de Andalucía 2010-2019

1.2.2. Purines de cerdo

Según la base de datos estadísticos de la Organización de Alimentación y Agricultura de las Naciones Unidas (FAOSTAT, 2014b), España es el segundo productor de cerdos en la Unión Europea (UE) con casi 26,6 millones de cabezas, por lo que en algunas zonas de España existe una alta concentración de granjas porcinas. La cantidad de purines de cerdo (PC) alcanzó en 2013 la cifra de unos 50 millones de toneladas (Fierro et al., 2014). Estos grandes volúmenes de purines de cerdo generados deben ser gestionados correctamente para evitar graves impactos ambientales (Prapasongsa et al., 2010). Los purines de cerdo contienen un agua residual de elevado poder contaminante, en general, aunque su composición química es variable, dependiendo de múltiples factores como la especie, la

edad de los animales y el tipo de granja, pero incluso, para el mismo tipo de animal, es función de la estación del año. La industria porcina es la responsable de una significativa emisión de gases de efecto invernadero (GEI) como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O) desde los edificios donde se crían los animales, y de generación importante de residuos (purines). El nivel de producción de estos gases puede resultar afectado por varios factores, como las condiciones de la granja, la gestión de los purines y la composición de la dieta (Philippe and Nicks, 2015). El principal problema de este tipo de residuos no es la cantidad, sino la extremadamente alta concentración en agrupaciones de almacenamiento en pequeñas zonas que sobrepasa la capacidad correctora ambiental del sistema. Los riesgos para el medio ambiente incluyen la saturación de los suelos con dichos efluentes, la contaminación de las aguas subterráneas y de superficial por nitratos y fósforo y una alta concentración de metales pesados como el cobre (Cu) y zinc (Zn) en suelos (Vázquez et al., 2015). La gestión convencional de los purines de cerdo en España se realiza mediante el almacenamiento en lagunas y posterior aplicación como abono, como líquido o tras su secado, dado su contenido en nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K), nutrientes esenciales para la producción de cultivos (Deng et al., 2014). Sin embargo, más del 30% se produce en áreas que no poseen tierras agrícolas en zonas donde el suelo no puede aceptarlas, (ADAP, 2013).

Según el Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, (MAPAMA, 2008b) el almacenamiento de los purines para su posterior aplicación como abono líquido contribuye en el mayor porcentaje (90,2 por cien) a las emisiones de metano y supone en términos absolutos unas emisiones de 8,8 M T $\text{CO}_{2\text{eq}}$. Asimismo, en menor cuantía, el 4,0 por cien del N_2O (0,12 M T $\text{CO}_{2\text{eq}}$). En caso de su aplicación al suelo el porcentaje del N_2O es 5,7 % (1,1 M T $\text{CO}_{2\text{eq}}$).

Con respecto al marco legislativo, el Plan de biodigestión de purines del Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, tiene como objetivo la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero de los purines mediante tratamientos basados en el proceso de digestión anaerobia. Este plan está sujeto al Real Decreto 949/2009, de 5 de junio, por el que se establecen las bases reguladoras de las subvenciones estatales para fomentar la aplicación de los procesos técnicos del Plan de biodigestión de purines.

1.2.3. Lodos de depuradora

La generación de aguas residuales es una consecuencia inevitable de las actividades humanas. El vertido de estas aguas residuales sin depurar ocasiona problemas al medio ambiente, afectando a los recursos hídricos (ríos, lagos, aguas costeras y aguas subterráneas). Asimismo las aguas residuales suponen un riesgo para la salud pública.

Durante su depuración, las aguas residuales se someten a una serie de procesos físicos, químicos y biológicos que tienen por objeto conseguir que las aguas adquieran los niveles requeridos para su destino final. La depuración de aguas residuales lleva aparejada la generación de lodos. Su producción se incrementa con el número de habitantes, lo que implica un aumento del número de plantas de tratamiento de aguas residuales. La eliminación de lodos puede representar hasta el 50% de los costes de operación de una EDAR (Appels et al., 2008).

Según los datos del Anuario de Estadística del Ministerio de Agricultura y Pesca Alimentación y Medio Ambiente (MAPAMA, 2016b). En 2012, se han generado en España alrededor de 1.130.761 toneladas (en materia seca, m.s.) de lodos de depuradora, como resultado de las distintas etapas de depuración de las aguas residuales. En Andalucía se han generado 110.109 toneladas (en materia seca, m.s.). A continuación, en la figura 1.3 se muestra un esquema de la generación y tratamiento de los lodos de depuradora.

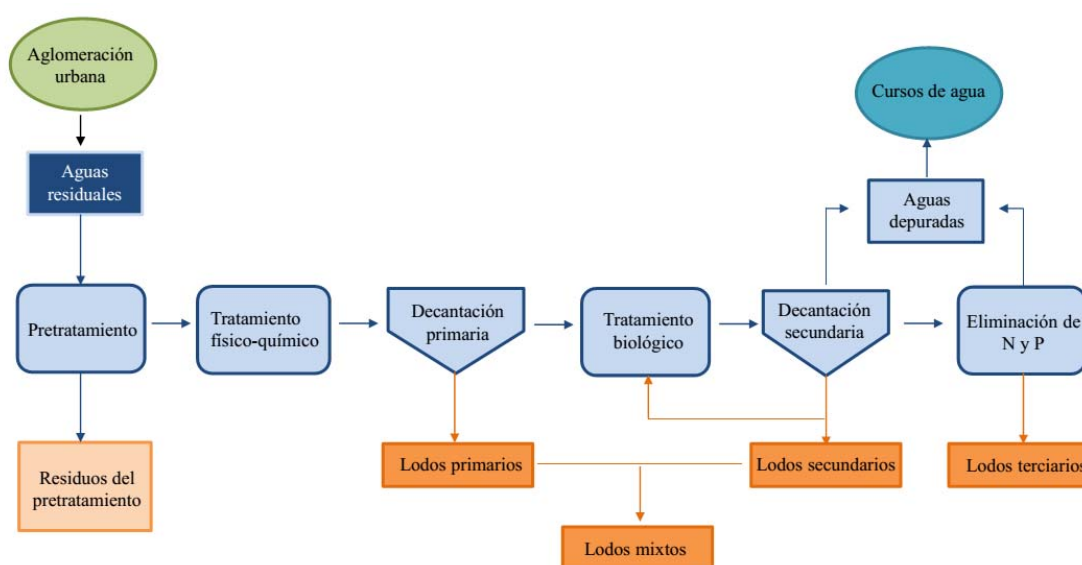


Figura 1.3. Puntos de generación de lodos en una EDAR (González, 2015)

Los lodos se caracterizan por ser un residuo extremadamente líquido (más de un 95% de agua). Su composición es variable y depende de la carga de contaminación del agua residual inicial y de las características técnicas de los tratamientos llevados a cabo en las aguas residuales. Los tratamientos del agua concentran la contaminación presente en el agua, y por tanto, los lodos contienen amplia diversidad de materias suspendidas o disueltas, nutrientes, metales pesados, patógenos, y contaminantes orgánicos (MAPAMA, 2009). En general, los lodos se tratan en la propia depuradora. Los tratamientos biológicos de estabilización más frecuentes son: la digestión anaerobia, la estabilización aerobia y el compostaje.

La práctica más habitual es el uso del lodo en los suelos agrícolas, también puede ser incinerado, y, en algunos casos, se depositan en los vertederos. Según los datos del Registro Nacional de Lodos (MAPAMA, 2016b), la tabla 1.2 muestra el destino final de lodos de depuradora en España y en la comunidad autónoma de Andalucía.

Tabla 1.2. Destino final de lodos de depuradora en España y CC.AA Andalucía

<i>Destino de lodo</i>	<i>España</i>	<i>CC.AA Andalucía</i>
Suelos agrícolas	81 %	85 %
Incineración	7 %	0 %
Vertedero	7 %	13 %
Otros	5 %	2 %

A nivel europeo la normativa aplicable a la gestión de lodos de depuración se recoge en la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos

En el marco legislativo Español, las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) son productoras de lodos y como tales, de residuos que ser sometidos a una correcta gestión, bien reutilizable o encargada a gestores autorizados, todo ello conforme a lo que establece la Ley 22/2011, de 28 de julio, de Residuos y Suelos Contaminados. En la actualidad, las orientaciones sobre su gestión se recogen en el Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR). En Andalucía, se puede destacar el Decreto 397/2010, de 2 de noviembre, por el que se aprueba el Plan Director Territorial de Residuos No Peligrosos de Andalucía 2010-2019.

1.3. Fundamentos de la digestión anaerobia

La digestión anaerobia es la degradación de la materia orgánica en ausencia de oxígeno produciéndose biogás cuyos componentes mayoritarios son el metano y el dióxido de carbono. Evidentemente, la formación de metano no tiene lugar en ambientes donde se encuentran presentes aceptores de electrones como oxígeno, sulfatos o nitratos.

La digestión anaerobia es un medio eficaz para tratar las aguas residuales, lodos de depuradoras, descargas de la industria agro-alimentaria, estiércol, etc. Se han desarrollado distintas tecnologías de biometanización para adaptarse mejor a los efluentes a tratar, para simplificar el proceso y minimizar el costo o para optimizar la producción de biogás. El tratamiento de efluentes por digestión anaerobia presenta numerosas ventajas en comparación con la tecnología aerobia que está más generalizada. Los beneficios más importantes de la digestión anaerobia en el ámbito del tratamiento de residuos son (Ward et al., 2008) son :

- Una producción de biomasa de lodos muy baja, lo que reduce el tamaño necesario de las instalaciones de tratamiento de lodos en comparación con los tratamientos aerobios.
- Buena capacidad para tratar residuos húmedos con sólidos totales inferiores a 40%.
- Buena capacidad de eliminar patógenos, especialmente en el caso de la digestión en multi-etapas o en el caso de la etapa de pasteurización incluida en el proceso.
- Emisiones de olor muy reducidas. El 99% de los compuestos volátiles son descompuestos por oxidación.
- El digestato es un abono mejorado en términos de disponibilidad para las plantas.
- Se produce una fuente de energía neutra respecto a las emisiones de CO₂.
- La producción de biogás, potencialmente es utilizable como energía alternativa.

Sin embargo, la biometanización de residuos presenta también algunos inconvenientes:

- Una fuerte sensibilidad a las variaciones de cargas y los compuestos tóxicos (Chen et al., 2008)
- Una degradación más lenta que en los procesos aerobios
- Costes de inversión importantes
- Baja velocidad de crecimiento bacteriano, que conduce a un tiempo de residencia alto de los lodos. Esto hace que el proceso sea muy vulnerable en el caso de pérdida de microorganismos durante los choques hidráulicos dado que la cinética de

depuración es lenta y los períodos de puesta en marcha de los reactores relativamente largos;

- Las poblaciones microbianas son sensibles a las perturbaciones, especialmente las debidas al oxígeno y a los metales pesados (Chen et al., 2008) o bien a las sobrecargas orgánicas. El proceso suele ser inestable: fuerte dependencia del pH y sensibilidad a las variaciones ambientales.
- Presenta una ecología microbiana compleja, con diferentes tipos de microorganismos, lo que conduce a no tener las condiciones óptimas de forma simultánea para todos ellos.
- El tratamiento por digestión anaerobia suele ser insuficiente para verter directamente las aguas residuales en el medio natural, por lo que es necesario un post-tratamiento aerobio de acabado para completar la eliminación del carbono y, eventualmente, el nitrógeno y fósforo.

1.3.1. Etapas de la fermentación metanogénica

La digestión anaeróbica se produce a través de una serie de transformaciones bioquímicas que se clasifican en cuatro etapas metabólicas, la hidrólisis, la acidogénesis, la acetogénesis y la metanogénesis, actuando en cada una de ellas un grupo diferente de bacterias anaerobias facultativas o estrictas que dan lugar a la aparición de productos intermedios característicos de cada etapa según la figura 1.4.

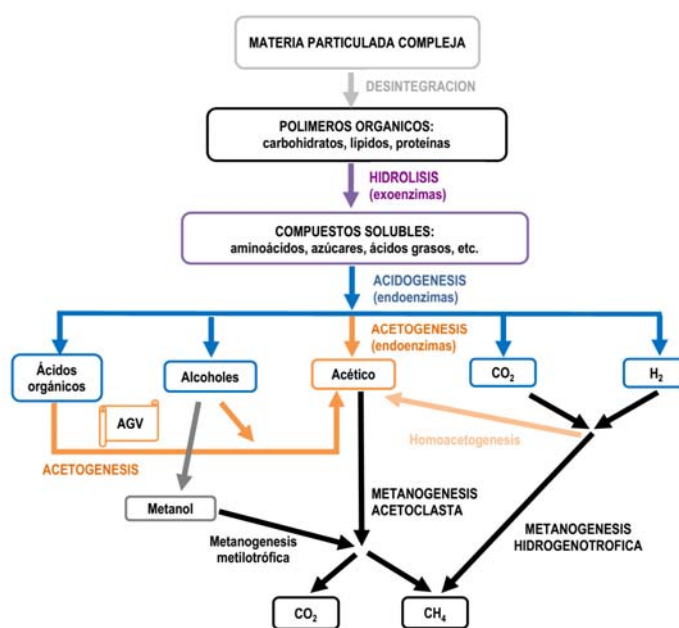


Figura 1.4. Esquema en el que se representan las principales etapas del metabolismo anaerobio así como los compuestos más representativos del proceso (Esteban, 2014).

1.3.1.1. Etapa de hidrólisis

Las macromoléculas, generalmente insolubles, como la celulosa, las proteínas y las grasas son hidrolizadas por enzimas extracelulares de las bacterias hidrolíticas en fragmentos solubles más simples tales como azúcares simples, ácidos grasos y aminoácidos, fácilmente transformables por las bacterias acidogénicas. De hecho, los enlaces covalentes se rompen en una reacción química con el agua. La hidrólisis de carbohidratos tiene lugar en unas pocas horas, la hidrólisis de proteínas y lípidos en unos pocos días. La lignocelulosa y lignina se degradan lentamente y de forma incompleta (Deublein and Steinhauser, 2010; Gerardi, 2003). La velocidad de la hidrólisis depende de factores tales como el pH, la temperatura, la composición y el tamaño de partícula del sustrato (Batstone et al., 2002).

1.3.1.2. Etapa de acidogénesis:

Las bacterias fermentativas con actividad acidogénica, transforman los productos de la hidrólisis: monómeros de azúcares, ácidos grasos de cadena larga y aminoácidos en ácidos grasos volátiles, formiato, lactato, ácidos dicarboxílicos, alcoholes, hidrógeno y dióxido de carbono.

1.3.1.3. Etapa acetogénica:

Los productos de la etapa de acidogénesis sirven como sustrato para otras bacterias. En la etapa acetogénica, las reacciones son endergónicas (Gerardi, 2003). Las bacterias acetogénicas transforman los ácidos grasos y los alcoholes en acético, formiato e hidrógeno. Por tanto, el acetato puede obtenerse por dos vías, por vía oxidativa (bacterias acetogénicas productoras de hidrógeno) y por vía reductiva (homoacetogénesis).

Las denominadas bacterias reductoras de protones o bacterias acetogénicas productoras de hidrógeno. Este grupo oxida sustratos no fermentables, como ácidos y alcoholes, produciendo ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono. Estos microorganismos son fundamentales en la metanogénesis, ya que al metabolizar ácidos, disminuyen la acidez del medio que inhibe la actuación de las bacterias metanogénicas, producen acetato que es un factor crítico, ya que el 70-90% del metano proviene de esta etapa

La presión parcial de H_2 es un factor limitante de la velocidad de la metanogénesis, ya que la actividad de las bacterias acetogénicas se inhibe a partir de una cierta cantidad de hidrógeno. El hecho de que estos microorganismos necesiten una presión parcial de

hidrógeno pequeña, hace posible la acetogénesis posible solamente ante la presencia de especies que eliminen el hidrógeno presente, de manera que las bacterias acetogénicas sólo pueden actuar en asociación sintrófica con otras bacterias. Gracias a la actuación de las bacterias metanogénicas consumidoras de hidrógeno, la presión de este gas permanece lo suficientemente baja como para hacer posible la acetogénesis

El grupo de bacterias homoacetogénicas reduce el dióxido de carbono con hidrógeno produciendo ácido acético :



1.3.1.4. Etapa metanogénica:

Los sustratos clave para la producción del metano son el acetato, el dióxido de carbono y el hidrogeno. En el caso del acetato, una descarboxilación de la molécula, llevada a cabo por las bacterias metanogénicas acetoclásticas, da como productos CO_2 y metano que procede del grupo metilo del acetato. Por otro lado, la producción de metano a partir del CO_2 , realizada por las bacterias metanogénicas hidrogenófilas, se da por medio de una reducción del CO_2 , que en la disolución se encuentra en forma de HCO_3^- , gracias a los electrones donados por el H_2 , produciéndose agua además de metano.

Las bacterias metanogénicas son extremadamente sensibles a los cambios de alcalinidad, pH y temperatura. Además de a otras condiciones operativos como la composición de biogás, el tiempo de retención hidráulico (TRH), el potencial de reducción-oxidación (ORP) y la concentración de ácido grasos volátiles (Gerardi, 2003).

En general, la hidrólisis es la etapa limitante si el sustrato es difícilmente biodegradable (Veeken and Hamelers, 1999). Sin embargo, la degradación anaeróbica de residuos pobres en celulosa, como los residuos de frutas y verduras, está más limitada por la metanogénesis que por la hidrólisis (Cecchi et al., 1986). Estos residuos, se transforman rápidamente en ácidos grasos volátiles (AGV), que tienden a inhibir la metanogénesis cuando la alimentación del reactor no es adecuadamente neutralizada (Bouallagui et al., 2003). En un proceso de digestión anaerobia bien equilibrado, todos los productos de cada etapa metabólica son convertidos en los siguientes sin generar una cantidad significativa de productos intermedios y el resultado conjunto de todos estos procesos es una conversión casi completa de la materia orgánica biodegradable anaeróbicamente a los productos finales: metano, dióxido de carbono. Por el contrario, si la velocidad de la hidrólisis es mayor que la de metanogénesis, la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV) y de

hidrógeno puede conducir a una acidificación irreversible del digestor (Bouallagui et al., 2005).

1.3.2. Parámetros de operación y control

Para que el proceso de digestión anaerobia se desarrolle correctamente, tiene que mantener ciertas condiciones operativas en el digestor. Varios parámetros interactúan entre sí e influyen en la velocidad y en la eficacia de la digestión anaerobia. Los parámetros a considerar son múltiples, entre ellos: la temperatura, el pH, la alcalinidad, el tiempo de retención, la configuración del proceso, la disponibilidad de nutrientes, y la presencia de componentes tóxicos.

1.3.2.1. Temperatura

Al igual que en otros procesos bioquímicos, el incremento de temperatura genera un aumento de la eficiencia de la digestión anaerobia. La actividad microbiana depende de la temperatura. Existen tres intervalos donde es posible el proceso de metanogénesis: psicrófilico (15-24°C), mesófilico (35-37°C) y termófilico (50-60°C), aunque se pueden destacar especialmente, uno en el intervalo mesófilico (35°C) y otro en el rango termófilico (55°C) (Bouallagui et al., 2005). En cuanto a la estabilidad de la temperatura, es sabido que para conseguir un buen funcionamiento del proceso, la temperatura debe mantenerse estable, puesto que sus fluctuaciones disminuyen la productividad de la digestión anaerobia. La temperatura tiene efectos significativos sobre la población microbiana, la cinética del proceso, su estabilidad y el rendimiento de metano (Bouallagui et al., 2009).

El efecto de la temperatura es especialmente importante en la etapa de hidrólisis ya que la digestión bajo condiciones termofílicas presenta la ventaja de una mayor velocidad metabólica, una mayor destrucción de microorganismos y una menor transformación en productos no deseados que en otros intervalos de temperatura. De hecho, la velocidad de hidrólisis de la celulosa resulta ser entre cinco y seis veces superior en condiciones termofílicas que mesofílicas. Además, mejora la biodegradación de los materiales orgánicos complejos, ya que la microflora termofílica tiene la capacidad de usar algunas fuentes de carbono que no son utilizadas por las microfloras mesofílica y psicrófilica y mejora el rendimiento en metano, ya que las bacterias hidrogenotróficas, como la *Methanobacterium thermoautotrophicum*, que produce CH₄ y H₂O a partir de CO₂ y H₂, mejoran su actividad con la temperatura (Chynoweth et al., 2001; Converti et al., 1999). No obstante, el proceso termofílico también presenta algunas desventajas, como su menor

estabilidad frente al régimen mesofílico y sus mayores necesidades energéticas (Bouallagui et al., 2004; Gerardi, 2003). La tabla 1.3 se compara las características de los digestores funcionando en régimen mesofílico y termofílico.

Tabla 1.3. Comparación entre digestor mesofílico y termofílico (Gerardi, 2003)

<i>Características</i>	<i>Digestor mesofílico</i>	<i>Digestor termofílico</i>
Carga orgánica	Baja	Alta
Destrucción de patógenos	Baja	Alta
Sensibilidad a los tóxicos	Baja	Alta
Coste operacional	Baja	Alta
Control de temperatura	Dificultad Baja	Dificultad Alta

En general, la digestión anaerobia se realiza a temperaturas mesófilas (El-Mashad et al., 2003). El proceso mesofílico es más estable y requiere un gasto de energía más bajo (Fernández et al., 2008; Ward et al., 2008). Castillo M. et al. (2006) encontraron que la mejor temperatura de funcionamiento es de 35 °C. Mientras que la reducción de la temperatura de 35 °C a 30 °C provoca una reducción de producción de biogás (Chae et al., 2008). En general, un rango de temperatura entre 35 - 37 °C es el que se considera adecuado para la producción de metano y el cambio de temperaturas mesofílicas a termofílicas (o viceversa) puede provocar una fuerte disminución de la producción de biogás.

Dado que la elección del intervalo de temperatura de operación está muy influenciado por las condiciones climatológicas de la zona, en los países fríos se estudian las posibilidades de desarrollo del régimen psicrófilo y en la mayor parte de las instalaciones se opera en el mesofílico, mientras que en climas cálidos, como gran parte de España, resulta razonable plantearse la operación a temperaturas altas.

1.3.2.2. Agitación

Los sistemas de agitación no solo afectan al proceso de digestión anaerobia sino también a su coste de instalación, de mantenimiento y de puesta en marcha. La agitación no se lleva siempre a cabo en continuo. La agitación en continuo es costosa y requiere una instalación en la que se aumentará la separación de los sólidos digeridos de la fase líquida. A menudo es intermitente y puede estar activo varias veces por día o varias veces por hora. Por lo tanto, un sistema eficaz de agitación será beneficioso en términos de productividad y

coste. Un cierto grado de agitación es necesario para favorecer el contacto entre el sustrato y las bacterias, así como homogeneizar la temperatura en el digestor, pero una excesiva agitación produce una reducción de la producción de biogás. Se ha demostrado que las condiciones de baja velocidad de mezcla, han permitido a un digestor absorber mejor las perturbaciones de la alimentación que las velocidades de agitación altas (Gómez et al., 2006). La agitación excesiva puede romper la estructura granular, reducir la velocidad de oxidación de ácidos grasos que pueden conducir a la inestabilidad del digestor (McMahon et al., 2001). La agitación puede realizarse mediante métodos mecánicos o recirculación de gas. La eficacia de un digestor y su agitación se puede medir mediante estudios hidrodinámicos para determinar si un reactor funciona a su plena capacidad.

1.3.2.3. Carga orgánica

La carga orgánica volumétrica (COV) (OLR: Organic Loading Rate, en inglés) es uno de los principales parámetros de diseño ya que determina el volumen del digestor. Este parámetro expresa la cantidad de sólidos volátiles de residuo alimentados diariamente por unidad de volumen de digestor. La carga COV no depende solo del volumen del digestor o de su diseño, sino igualmente del tipo de residuo y de sus características. Una sobrecarga puede conducir fácilmente a un fracaso del sistema. Incluso, una mala mezcla de residuos con el lodo del digestor puede provocar un aumento significativo de la concentración de ácidos grasos volátiles, que conduzcan a un descenso brusco de los valores de pH. Cuando esto ocurre, resulta especialmente útil reducir o parar la carga del digestor durante cierto tiempo hasta que el proceso vuelve a su condiciones óptimas (Abbasi et al., 2012).

1.3.2.4. Tiempo de retención

El tiempo de retención hidráulico (TRH) es un parámetro de diseño muy importante para determinar el volumen del digestor. El TRH óptimo depende del tipo de residuo y del tipo del digestor (Appels et al., 2008). En los sistemas de mezcla completa, el tiempo de retención hidráulico coincide con el tiempo de retención celular. El TRH indica el tiempo de permanencia de un residuo en un digestor para que toda la materia orgánica biodegradable se transforme en biogás. Al aumentar el TRH, aumenta el grado de degradación de la materia orgánica y la producción de biogás, mientras su reducción implica una reducción de la eliminación de los sólidos volátiles y de la producción de metano.

1.3.2.5. Humedad

Generalmente, un alto contenido en agua facilita la digestión anaerobia. El agua es susceptible de afectar al rendimiento del proceso por la fácil disolución de la materia orgánica degradable. Se ha publicado que las tasas más altas de producción de metano se producen a 60-80% de humedad (Bouallagui et al., 2003). El agua debe añadirse, si es necesario, a la materia prima para producir una suspensión con una concentración adecuada (Serrano et al., 2013; Siles et al., 2013). Si un material está muy diluido, las partículas sólidas pueden sedimentar en el digestor y no pueden degradarse correctamente. Si la suspensión es demasiado espesa, puede ser difícil de agitar y puede impedir la salida de gases de la parte superior del digestor (Abbasi et al., 2012). Este parámetro de operación determina el tipo de tecnología a emplear

1.3.2.6. Biogás y metano

El volumen de biogás y su concentración son parámetros importantes para la monitorización y el control del proceso de la digestión anaerobia. Dichos parámetros se consideran como indicadores de la estabilidad de un digestor. En efecto, una producción considerable de biogás refleja un buen funcionamiento del digestor, aunque, la reducción de la producción de biogás no sea tan significativa como la producción de metano, porque la producción de metano representa sólo la degradación final de los compuestos orgánicos y la disminución de su concentración en el biogás puede ser asociado a un inestabilidad del digestor.

Una disminución en la producción de metano también puede estar asociada con un cambio en la composición del sustrato o en la concentración de los microorganismos en el digestor. La producción de metano y la alcalinidad puede ser correlacionada, y esta correlación puede ser utilizada como un indicador de un digestor inestable. Una disminución en la producción de metano y una disminución en la alcalinidad indican que aparece toxicidad para las bacterias formadoras de metano. Una disminución en la producción de metano y ningún cambio significativo en la alcalinidad indican toxicidad para las bacterias formadoras de metano y para las bacterias formadoras de ácidos (Gerardi, 2003).

1.3.2.7. pH

El pH es uno de los parámetros más importantes para la digestión anaerobia, y el control de su variación es fundamental para el buen funcionamiento de los digestores. Un

pH estable indica que el sistema también lo es, y anticipa un buen rendimiento de la digestión anaerobia. En cambio, las variaciones del pH y su disminución, son signos de problemas. Las bacterias metanogénicas son muy sensibles a las variaciones del pH; su tasa de crecimiento se reduce considerablemente por debajo de pH 6,6 (Mosey and Fernandes, 1988); mientras que un pH alcalino puede conducir a la desintegración de gránulos microbianos y como consecuencia la parada del proceso (Sandberg and Ahring, 1992). El rango ideal de pH para la digestión anaerobia es muy estrecho, situándose entre 6,8 y 7,2. Liu et al. (2008) demostraron que el rango favorable de pH para alcanzar un rendimiento máximo del biogás en la digestión anaerobia es 6,5 a 7,5. Cada grupo de microorganismos tiene un rango óptimo de pH. Así los microorganismos fermentativos pueden funcionar en un rango de pH que oscila entre 5,5 a 6,5 (J. Kim et al., 2003; M. Kim et al., 2003). En la tabla 1.4 se muestra el pH óptimo para diferentes especies metanogénicas.

Tabla 1.4. pH óptimo de crecimiento para varios géneros de bacterias metanogénicas (Gerardi, 2003)

<i>Género bacteriano</i>	<i>Rango de pH</i>
Mathanosphaera	6,8
Methanothermus	6,5
Methanogenium	7,0
Methanolacinia	6,6-7,2
Methanomicrobium	6,1-6,9
Methanospirillum	7,0-7,5
Methanococcoides	7,0-7,5
Methanohalobium	6,5-7,5
Methanlobus	6,5-6,8
Methanotherix	7,1-7,8

1.3.2.8. Alcalinidad

El equilibrio de pH depende principalmente de la concentración de iones bicarbonato (HCO_3^-), que se encuentran a su vez en equilibrio con el gas CO_2 disuelto. En efecto, la alcalinidad mide la capacidad de un medio acuoso de consumir los protones sin variación del pH. En la digestión anaerobia, la alcalinidad va a jugar el papel de capacidad amortiguadora que va a evitar que el desequilibrio entre la velocidad de fermentación y la velocidad de consumo de ácidos grasos volátiles produzca un cambio brusco del pH. Para una digestión equilibrada se sugiere una alcalinidad óptima entre 1500 y 3000 mg L^{-1}

(Gerardi, 2003). Sin embargo, un descenso en la alcalinidad y en el pH son una indicación de la disminución de la capacidad de amortiguación del bicarbonato debida a una acumulación de ácidos orgánicos con una sobrecarga orgánica y por consiguiente, es considerado como un signo de fracaso del digestor.

1.3.2.9. Potencial Redox

En condiciones anóxicas, el potencial redox es muy bajo y el papel de aceptor final de electrones es adoptado sucesivamente por los nitratos, los sulfatos, el manganeso y el hierro. Si bien estos últimos no son probablemente los aceptores más importantes porque son muy poco solubles. Por tanto, una vez que los sulfatos se han consumido, el medio se encuentra bajo la influencia de los microorganismos metanogénicos. El metabolismo metanogénico no requiere necesariamente una fuente externa de aceptor de electrones. Las bacterias fermentativas metabolizan la materia orgánica compleja, principalmente acetato e hidrógeno, (ambos posibles donantes de electrones) y dióxido de carbono (posible aceptor de electrones). En la digestión anaerobia, la degradación de materia orgánica para producir metano se produce a unos valores de potencial redox inferior a -300 mV (Deublein and Steinhauser, 2010; Gerardi, 2003).

1.3.2.10. Ácidos grasos volátiles

Como la digestión anaerobia es una secuencia de reacciones, cada una con subproductos diferentes, unos pueden influir negativamente en los demás. Una sobreproducción de ácidos grasos volátiles por las bacterias acidogénicas puede llevar a una disminución del pH y, por lo tanto, una inhibición de las bacterias metanogénicas (Appels et al., 2008).

Durante la digestión anaerobia, el pH se modifica, en particular por la producción de ácidos grasos volátiles. El ácido acético está generalmente presente en concentraciones más elevadas que los demás ácidos grasos durante la digestión anaerobia (Wang et al., 1999), pero los ácidos propiónico y butírico son más inhibidores de la metanogénesis. Una concentración de ácido propiónico superior de 3000 mg L⁻¹ provocan el fracaso del digestor (Boone and Xun, 1987). Un aumento de la concentración de ácidos grasos puede ser un signo de una sobrecarga de la carga orgánica, ya que las bacterias metanogénicas no pueden metabolizar el acetato producido por las bacterias acetogénicas hasta que el número de las bacterias metanogénicas aumenta lo suficiente. Esto es especialmente cierto para las materias que son rápidamente hidrolizadas (Ward et al., 2008).

1.3.2.11. Nutrientes

Al igual que en la digestión aerobia, la relación entre el carbono y nitrógeno presentes en la materia orgánica es importante para el buen funcionamiento de los digestores. Los estudios realizados indican que la proporción deseable se sitúa entre 20-30 (Chen et al., 2015; Weiland, 2006), 22 y 25 (Bouallagui et al., 2009) mientras que Guermoud et al. (2009) y Lee et al. (2009), han informado que la proporción óptima de C/N se sitúa entre 20 y 35. En caso de que la relación C/N esté por debajo de estos valores puede producirse una mayor producción de amoníaco, lo que va a perjudicar a los microorganismos y desactivar la biometanización (Abbasi et al., 2012). Los microorganismos anaerobios necesitan ingredientes esenciales para su crecimiento, a saber. macronutrientes como carbono, nitrógeno y fósforo y oligoelementos (S, K, Ca, Mg, Fe, Ni, Co, Zn, Mn Cu etc...). La falta de estos nutrientes afectará negativamente a su crecimiento (Lettinga, 1995). Los macronutrientes ya que son necesarios para una degradación eficaz y que habitualmente se presentan en cantidades suficientes en la mayoría de los residuos (Rajeshwari et al., 2000). De modo que la relación entre los nutrientes de C: N: P: S = 600:15:5:1 es suficiente.

1.3.2.12. Inhibidores

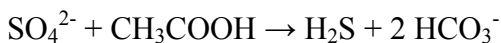
- **Amonio y amoníaco**

El amonio es producido por la degradación biológica de la materia nitrogenada, mayoritariamente en forma de proteínas y urea (Kayhanian, 1999). El ion amonio (NH_4^+) y el amoníaco libre (NH_3) son las dos principales formas de nitrógeno amoniacal presentes en los digestores anaerobios, siendo el amoníaco libre el principal causante de inhibición, ya que es capaz de atravesar la membrana bacteriana (de Baere et al., 1984; Kroecker et al., 1979) y difundirse pasivamente en la célula, causando desajustes en el balance de protones y/o deficiencia en potasio (Gallert et al., 1998; Sprott and Patel, 1986). Entre los principales factores que afectan a la inhibición por amoníaco destacan: la concentración de sustrato, pH, temperatura, presencia de otros iones y aclimatación (Chen et al., 2008). Las altas concentraciones de nitrógeno amoniacal que varían entre 1500-3000 mg L⁻¹, inhiben la actividad de las bacterias (Appels et al., 2008).

- **Ácido sulfhídrico (H_2S)**

El sulfato es un componente común de muchas aguas residuales industriales. En los reactores anaerobios, el sulfato se reducirá a ácido sulfhídrico mediante bacterias sulfato-

reductoras (SRB) (Hilton and Oleszkiewicz, 1988; Koster et al., 1986). El H_2S se genera en una etapa previa a la formación de metano y puede inhibir el proceso.



La inhibición con sulfato puede tener lugar en dos etapas distintas: la competición de las bacterias sulfato-reductoras con otros microorganismos del proceso de la digestión anaerobia y la toxicidad provocada por el sulfuro de hidrógeno resultante de la reducción de los sulfatos.

- **Iones metálicos ligeros y metales pesados**

Algunos cationes, incluyendo sodio, potasio, calcio y magnesio, están presentes en el influente de los digestores anaerobios. Estos cationes son necesarios para el crecimiento microbiano, si bien aunque a concentraciones moderadas se estimula el crecimiento microbiano, a elevadas concentraciones pueden causar una inhibición importante o toxicidad. La tabla 1.5 presenta las concentraciones críticas para el desarrollo del proceso.

Tabla 1.5. Concentraciones críticas de varios inhibidores (Appels et al., 2008)

<i>Sustancia</i>	<i>concentración estimulantes (mg/L)</i>	<i>Concentración de inhibición moderada (mg/L)</i>	<i>Concentración de inhibición alta(mg/L)</i>
Na^+		3500 - 5500	8000
K^+	200 - 400	2500 – 4500	12000
Ca^{2+}	100 - 200	2500 – 4000	8000
Mg^{2+}	75 - 150	1000 – 1500	3000

Por otra parte y a pesar de que algunos metales pesados en concentraciones de trazas (Zn, Cr, Ni, Cd etc.) sirven como activadores o aditivos que mejoran la actividad enzimática de los microorganismos del proceso de la digestión anaerobia, a concentraciones moderadas o altas pueden causar toxicidad en los digestores anaeróbicos.

- **Otros inhibidores**

Los ácidos grasos de cadena larga producidos en la degradación de grasas y lípidos son sustancias con potencial tóxico. Asimismo, existe una amplia gama de compuestos orgánicos que pueden actuar como inhibidores en los procesos anaerobios incluyen alquil-bencenos, bencenos halogenados, nitrobencenos, fenoles, etc.(Chen et al., 2008).

1.3.3. Producción de la digestión anaerobia

La digestión anaerobia de residuos orgánicos presenta un interés creciente para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y facilitar un desarrollo sostenible del abastecimiento energético. La producción de biogás proporciona una energía renovable que se usa en diversas aplicaciones energéticas que se detallan en el apartado 1.4. Por otra parte, el digestato de la fermentación anaeróbica se puede usar como fertilizante

1.3.3.1. Biogás

Normalmente, el biogás está compuesto principalmente por CH_4 y CO_2 y la composición del mismo depende estrechamente de la naturaleza del residuo y de su biodegradabilidad. Además hay otros gases presentes en bajas concentraciones como H_2S , NH_3 y vapor de agua hasta su punto de saturación. La tabla 1.6 indica la concentración media de biogás en función del sustrato utilizado.

Tabla 1.6. Componentes del biogás en función del sustrato utilizado

Componente	Residuos agrícolas	Lodos de depuradora	Residuos industriales	Gas de vertedero
CH_4	50-80 %	50-80 %	50-70 %	45-65 %
CO_2	30-50 %	20-50 %	30-50 %	34-55%
H_2O	Saturado	Saturado	Saturado	Saturado
H_2	0,2	0,5	0,2	0,1
H_2S	10-700 ppm	0-1 %	0-8 %	0,5-100 ppm
NH_3	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas
CO	0,1	0,1	0,1	traces
N_2	0-1 %	0-3 %	0-1 %	0-20 %
O_2	0-1 %	0-1 %	0-1 %	0-5 %
Compuestos orgánicos	Trazas	Trazas	Trazas	5 ppm

1.3.3.2. Digestato

El digestato de la digestión anaeróbica es un abono valioso debido al alto contenido en nitrógeno y es un buen fertilizante a corto plazo. Es un residuo similar al humus, parcialmente estable y rico en componentes orgánicos. A la salida del digestor, una separación sólido-líquido es imprescindible para minimizar la cantidad del digestato a transportar. En algunos casos, la fracción sólida del digestato, se compostea y se usa como fertilizante de suelo, incluso, utilizándose en hornos de cemento o en centrales térmicas. La parte líquida puede usarse directamente como fertilizante líquido debido a su riqueza en

nutrientes. En la figura 1.5 se muestran los tratamientos del digestato bruto antes de su uso. Las operaciones de tratamiento del digestato están directamente relacionadas con la viabilidad económica de las plantas de biogás:

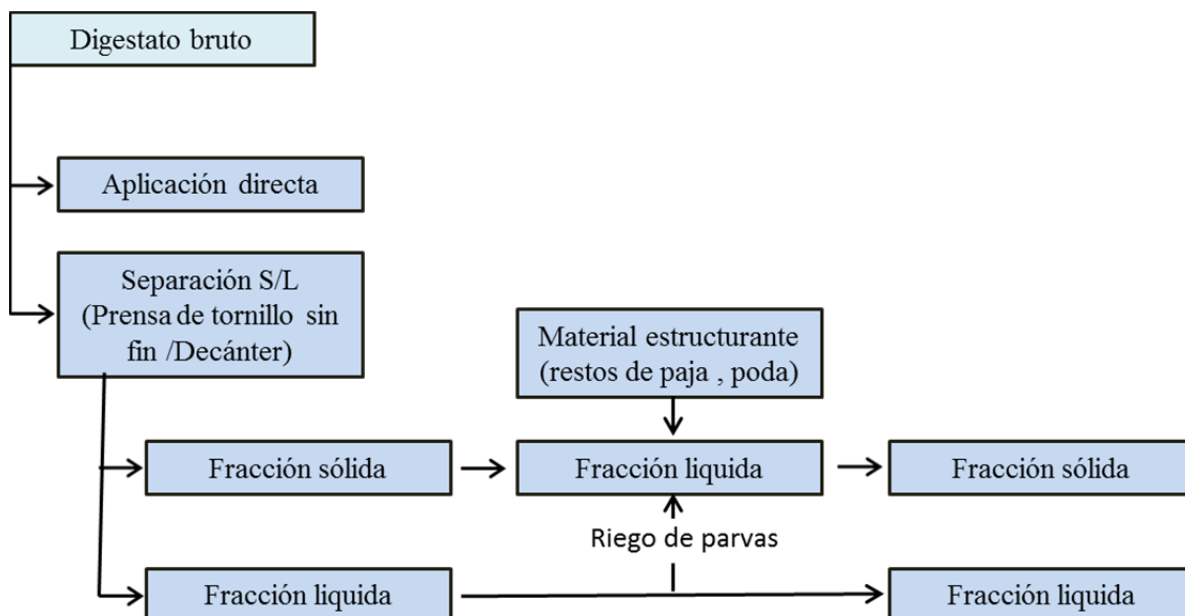


Figura 1.5. Post-Tratamiento (Digestato). Acondicionamiento-Separación S-L (IDAE, 2011)

Una gran parte de los patógenos presentes en el digestato se eliminan en la digestión termófila donde las reacciones ocurren a temperaturas más altas. En el caso de los sistemas de temperatura mesófilas, los largos tiempos de retención son generalmente suficientes para su inactivación. Además, se pueden plantear tratamientos adicionales, antes o después de la digestión anaerobia, para garantizar la ausencia de microbios patógenos viables en el digestato.

1.3.4. Tipos de biodigestores

Después de presentar los diferentes parámetros que afectan al proceso de la digestión anaerobia, a continuación, se recogen los tipos de digestores más apropiados para la digestión anaerobia, incluyendo, además, las características, ventajas y limitaciones de los mismos.

La evaluación del tipo de digestor más apropiado para la digestión anaerobia depende de múltiples factores entre los que se incluyen aspectos biológicos, técnicos, medioambientales y evidentemente económicos.

Un esquema generalizado del proceso convencional de digestión anaerobia, comenzaría con la introducción del residuo convenientemente preparado en el digestor que contiene un inóculo activo de los microorganismos requeridos para la fermentación metánica.

Sin embargo, el éxito de la aplicación de la tecnología anaerobia al tratamiento de residuos sólidos depende del desarrollo y aplicación de los digestores anaerobios de alta velocidad (Lissens et al., 2001) y, puesto que el diseño tiene un fuerte impacto sobre el comportamiento del digestor, han sido adaptados y desarrollados un cierto número de diseños que permiten una velocidad de reacción significativamente alta (Bouallagui et al., 2003). Los requisitos básicos del diseño de un digestor anaerobio son: permitir una carga orgánica continua y sostenible, un tiempo corto de retención hidráulica, y capacidad de producir el máximo volumen de metano (Ward et al., 2008). Por lo tanto, el mejor modo de poder valorar el comportamiento biológico de los diferentes digestores es el empleo simultáneo de tres indicadores que están relacionados entre sí: la velocidad de adición de sustrato, la velocidad de formación del producto y el tiempo de retención.

Todas estas circunstancias han dado lugar a cierta diversificación en los digestores empleados para la digestión anaerobia, en función de sus fines, escala y tipo de alimentación, circunstancia que hace conveniente su análisis independiente, si bien es necesario disponer de criterios homogéneos que permitan la comparación entre los diferentes diseños. Las clasificaciones posibles del proceso para la digestión anaerobia se esquematizan en la figura 1.6.

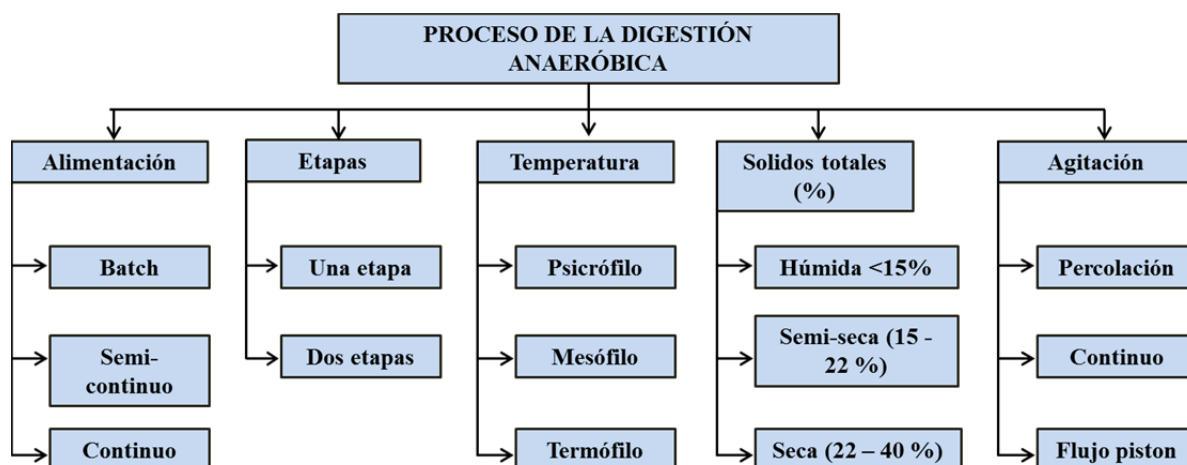


Figura 1.6. Clasificación general de los sistemas para la digestión anaerobia (Schön, 2009)

1.3.4.1. Sistemas discontinuos.

En los sistemas discontinuos (batch), los digestores, una vez cargados de residuo, evolucionan secuencialmente a través de las distintas etapas de degradación anaerobia. El carácter distintivo de estos sistemas es la clara separación temporal entre una primera fase, donde la acidificación se produce mucho más rápido que la metanogénesis, y una segunda fase por la que los ácidos son transformados en biogás (Bere, 2000).

Por todo ello, los sistemas discontinuos no han tenido hasta ahora éxito comercial. Sin embargo, algunas características específicas de los procesos discontinuos, como la sencillez de su diseño y del control del proceso, su robustez frente a distintos tipos de residuos a tratar y los menores costes de inversión los hacen particularmente atractivos para los países en desarrollo (Lahoz et al., 2006).

Dentro de este tipo de digestores, la aplicación del digestor discontinuo secuencial en el tratamiento anaerobio (en inglés, anaerobic stirrer batch digester, ASBR) de residuos vegetales presenta un especial interés a causa de su inherente flexibilidad operacional, en términos de ciclo temporal y secuencia. Este tipo de digestores se basa en la idea de que, si se emplean sucesivas entradas de alimento a intervalos regulares, es posible mantener en un valor estacionario la velocidad de producción de biogás durante un periodo prolongado de tiempo. Por ello, estos digestores trabajan por ciclos, de algunas horas o días de duración, con cuatro etapas de operación: llenado, reacción con agitación, sedimentación y vaciado del líquido. Este modo de operación permite que el tiempo de residencia de los

sólidos sea independiente del tiempo de retención hidráulico, sin necesidad de emplear clarificadores independientes, puesto que el propio digestor actúa de decantador (Ruiz et al., 2001). Así, se puede retener una elevada concentración de bacterias dentro del digestor, aspecto muy importante debido al lento crecimiento de las mismas.

Diversas investigaciones efectuadas aplicando este tipo de digestores a la digestión de residuos vegetales con alto contenido en sólidos, donde las condiciones de separación sólido-líquido son críticas, han conducido a resultados satisfactorios (Moo Hur et al., 1999; Sharma et al., 1999), aunque se recomienda que la concentración final de sólidos totales en el digestor no supere el 15%, ya que de otro modo pueden surgir problemas de operación.

1.3.4.2. Sistemas continuos de una etapa

Los dos principales parámetros para clasificar los digestores continuos son el número de etapas y la concentración total de sólidos (% ST) en el interior del digestor, ya que estos parámetros influyen de forma importante sobre el coste, el comportamiento y la seguridad del proceso de digestión.

Para tratar los residuos orgánicos se han aplicado diferentes tipos de sistemas anaeróbicos continuos en una y en dos etapas, con diferentes clases de metanizadores que incluyen: el digestor tanque agitado continuo (en inglés, Continuously Stirred Tank Digester, CSTR), digestor tubular de flujo pistón, digestor de manta de lodos de flujo ascendente (en inglés, Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB) y digestor de filtros anaeróbicos (en inglés, Fixed Film Reator, FFR).

En los sistemas continuos de una etapa, todas las reacciones tienen lugar simultáneamente en un solo digestor, mientras que en los sistemas multi-etapas, las reacciones tienen lugar secuencialmente, al menos, en dos digestores. Alrededor del 95 % de las plantas a escala real actualmente en operación en Europa para la digestión anaerobia de la fracción orgánica de residuos sólidos municipales y residuos biomásicos, trabajan con sistemas continuos de una etapa (Forster-Carneiro et al., 2008) debido a que su diseño es más simple y el coste de inversión es menor que el de dos etapas.

En los digestores continuos, la digestión anaeróbica en una sola etapa puede presentar problemas, si, como ocurre con los residuos de frutas y verduras, el sustrato es fácilmente degradable.

Debe tenerse en cuenta que, en el sistema de una etapa, donde están presentes acidógenos y metanógenos en un único digestor, el hidrógeno formado es asimilado por las

bacterias metanogénicas para reducir el dióxido de carbono con producción de metano y agua (Poggi-Varaldo et al., 1997). Al incrementar la velocidad de alimentación del sustrato, la actividad acidogénica, que incluye principalmente la producción de acetato, dióxido de carbono, e hidrógeno aumenta, mientras que la población metanogénica no puede incrementar su actividad de forma equivalente. De esta forma, las reacciones que consumen hidrógeno no son capaces de eliminar la cantidad producida y la acumulación de éste inhibe parcialmente la formación de biogás y, en consecuencia, se forman más compuestos orgánicos aceptores de electrones originando desequilibrios y el cese de la producción de metano (Liu et al., 2002).

Por otra parte, en los sistemas “húmedos” el residuo es diluido con agua hasta alcanzar un 15% en peso de sólidos totales como máximo. Esta entrada de grandes volúmenes de agua junto con el residuo, hace necesario que el digestor tenga grandes dimensiones, generándose, además, unos elevados costes en el tratamiento posterior del efluente del digestor. Por ello, puede resultar de interés, en algunos casos, operar con digestión anaeróbica “semi-seca” con concentraciones de sustrato en el intervalo de 16-22 % de sólidos totales o incluso “seca” con concentraciones en sólidos totales mayores al 22 %.

En cuanto a la temperatura, si los digestores carecen de control térmico pueden darse fluctuaciones notables de temperatura entre el día y la noche, conduciendo a un comportamiento pobre si se compara con los que se mantienen a temperaturas prácticamente constantes correspondientes a los regímenes mesofílico o termofílico.

- **Digestores con mezcla completa (CSTR)**

Los digestores tipo tanque con mezcla completa, son los más utilizados para la digestión de residuos diluidos. Suelen ir precedidos de equipos para la trituración, homogeneización y dilución del residuo, al que, en caso necesario, se le añade agua nueva y/o reciclada hasta alcanzar la concentración de sólidos deseada (<10-15% ST) permaneciendo el lodo así obtenido en suspensión durante la digestión mediante agitación (hélices o palas; horizontales, verticales u oblicuos; mecánicos o hidráulicos, etc.)

Uno de los aspectos más importantes a controlar en este tipo de digestores es la aparición de cortocircuitos que provocan que parte del alimento abandone el sistema sin reaccionar, con el consiguiente descenso en la producción de biogás y en la eficacia de depuración (Cecchi et al., 1986; Mata-Alvarez et al., 1992).

En estos digestores una sobrecarga tiene como consecuencia la caída del pH y del rendimiento de gas al tiempo que se produce un aumento del contenido de dióxido de carbono en el mismo.

Es el tipo de digestor más sencillo en su concepción, y más ampliamente utilizado en las plantas de biogás agroindustrial en Europa por su coste reducido y su versatilidad (operación en continuo o discontinuo). Se trata habitualmente de digestores cilíndricos verticales, contruidos en hormigón y suelen predominar los digestores con capacidad no superior a 2500 m³ para mantener más fácilmente la homogeneidad de la biomasa así como la temperatura (IDAE, 2011).

- **Digestores de flujo en pistón.**

Este tipo de digestores es especialmente útil para residuos “secos” y “semi-secos” en los que la masa que se alimenta al digestor contiene entre un 20 y un 40% de sólidos totales (Lissens et al., 2001), y, aunque éste no suele ser el caso de los residuos de frutas y verduras, salvo que se hayan sometido a secado o se alimenten mezclados con otros residuos, también se han empleado para este tipo de residuos (Bouallagui et al., 2004, 2003).

A escala industrial, el transporte de los residuos “secos” se efectúa mediante cintas sinfín, tornillos y bombas de sólidos que, si bien son más caros que el equipo convencional empleado con los residuos húmedos, es también más robusto y flexible.

Los digestores de flujo en pistón pueden ser verticales y horizontales. En los digestores verticales la mezcla puede conseguirse mediante la recirculación de los residuos tratados retirados por el fondo del digestor y que, mezclados con alimento fresco, son bombeados a la zona superior del mismo (proceso Dranco) o mediante la inyección a presión del biogás producido a través de una red de inyectores en el fondo del digestor para ocasionar un movimiento circular del residuo (proceso Valorga). En este tipo de digestores, la elevada viscosidad de los residuos permite el desplazamiento dentro del digestor sin necesidad de elementos mecánicos móviles en el interior del mismo, aunque también han sido ensayados digestores tubulares mezclados semicontinuamente (Bouallagui et al., 2003).

Por su parte, los digestores de flujo pistón horizontales son digestores tubulares en los que el residuo se desplaza ayudado por impulsores que giran lentamente en el interior de los mismos (proceso Kompogas). En estos digestores, el alimento se introduce con el

inóculo idóneo por un extremo del equipo y, si la velocidad de alimentación es la adecuada para el sistema y, por tanto, el tiempo de residencia, la digestión tiene que haberse completado cuando la corriente alcanza el otro extremo del digestor. Así, para introducir el inóculo adecuado, durante la operación continua una parte del efluente del digestor debe ser separada y recirculada al digestor. La característica más significativa de los digestores tubulares es su capacidad de separar longitudinalmente a lo largo del digestor las fases de acidogénesis y metanogénesis, permitiendo que el sistema se comporte como si tuviera dos etapas.

En general las velocidades de carga orgánica alcanzadas en los sistemas secos más optimizados son más elevadas que en los húmedos. Así, por ejemplo, el sistema Dranco alcanza valores de hasta $15 \text{ kg de SV/m}^3 \cdot \text{día}$ y además sus rendimientos en biogás también son ligeramente superiores en estos sistemas. Para los digestores de flujo en pistón, es necesaria una mayor inversión por unidad de volumen que en el caso de los digestores de mezcla completa.

- **Digestores de filtros anaeróbicos**

Este tipo de digestores resulta particularmente interesante para la digestión de grandes caudales de aguas residuales fácilmente fermentables, debido a que si se emplearan los tiempos de retención hidráulicos (HRT) de 6-7 días, habituales en otro tipo de digestores, serían necesarios digestores de gran tamaño. Por ello, con objeto de evitar el arrastre (lavado), las bacterias están adheridas sobre un soporte sólido que conforma un lecho empaquetado, el agua se introduce por la parte inferior y asciende a su través, al tiempo que el gas producido abandona el sistema por la parte superior.

Una modificación de este sistema de lecho es el digestor de lecho fluidizado, en el que las bacterias están adheridas al relleno sólido que está suspendido en la corriente ascendente alimentada.

1.3.4.3. Sistemas continuos de dos etapas.

Como se ha indicado, en los procesos de digestión convencional de una sola etapa, se imponen condiciones uniformes a ambos grupos, acidógenos y metanógenos, en un único digestor, mientras que la digestión anaeróbica en dos etapas implica una configuración del proceso que utiliza digestores separados para la acidificación y la metanogénesis, permitiendo la optimización simultánea de ambos procesos (Llabrés-Luengo and Mata-Alvarez, 1988).

Los grupos de organismos acidogénicos y metanogénicos son diferentes con respecto a sus requerimientos nutricionales, fisiología, pH óptimo, crecimiento y cinética de captación de nutrientes, y su capacidad para resistir el stress ambiental (Kivaisi and Mtila, 1997). El sistema en dos etapas se considera un procedimiento muy prometedor para tratar los residuos orgánicos con gran eficacia en términos de rendimiento y de producción de biogás (Fezzani and Ben Cheikh, 2010). Según Demirer y Chen (2005), un sistema de dos etapas permite la selección y el enriquecimiento de diferentes bacterias en cada fase.

Dicha separación se consigue mediante el empleo de tiempos de retención optimizados para ambas etapas, de tal modo que la hidrólisis y la acidificación del sustrato finalicen en el primer digestor antes de que el residuo entre en el segundo para que se produzca la metanogénesis, pudiendo llevarse a cabo esta segunda etapa en un tanque agitado, en un digestor de flujo en pistón o en un filtro anaeróbico. Para residuos fácilmente degradables, el tiempo de retención total en un sistema de dos etapas puede llegar a ser menor que en un sistema con una sola etapa. Sin embargo, conviene tener en cuenta que el hidrógeno generado en la fase fermentativa se perderá, con el consiguiente descenso de rendimiento, salvo que sea separado, recogido y transferido a la etapa metanogénica, operación que, lógicamente, implica un incremento de la complejidad de la instalación y de los costes de instalación y operación. La figura 1.7 recoge algunas de las configuraciones más interesantes de sistemas en dos etapas.

La digestión anaeróbica en dos etapas de mezclas de residuos de frutas y verduras ha sido estudiada en diferentes trabajos en los que se ha conseguido alcanzar una conversión de más del 94% del residuo en biogás mediante la acidificación inicial del residuo en un digestor de lecho sólido (Solid Bed Hydrolyser, SBH) y el tratamiento posterior del lixiviado obtenido en un digestor de manta de lodos ascendente (UASB) para la producción de biogás (Veeken and Hamelers, 1999), según se recoge en la figura 1.7a.

La figura 1.7 b recoge el tratamiento de un residuo formado por mezcla de frutas y verduras sometido a digestión anaeróbica en dos etapas, donde la etapa de hidrólisis-acidificación fue llevada a cabo en un digestor discontinuo anaeróbico secuencial (ASBR) y la fermentación anaeróbica fue efectuada en un segundo digestor de película fija (FFR) que opera en modo ascendente. El rendimiento de degradación global se mantuvo por encima del 87% y el rendimiento de producción de biogás fue de alrededor de 0,29 m³/kg de DQO alimentada

Por otra parte, y para el mismo tipo de residuo, usando un sistema de dos etapas que utiliza un digestor de licuefacción de tanque agitado continuo (CSTR) y un filtro anaeróbico mesofílico (FFR) y que se representa en la figura 1.7c, fueron convertidos a metano más del 95% de los sólidos volátiles alimentados al sistema con una velocidad de carga orgánica de 5,65 kg de SV/(m³ día). El rendimiento de producción de metano fue alrededor de 0,42 m³/kg SV. Otros autores encontraron, en general, que los digestores de etapas separadas pueden ofrecer la mejor opción para una alta eficiencia tanto en velocidad de depuración como en recuperación de energía (Cecchi et al., 1986).

Antes de la elección y el dimensionamiento de un digestor, han de tenerse en cuenta múltiples parámetros tales como, la naturaleza del residuo y su biodegradabilidad, la carga orgánica, el rendimiento en metano y el modo de valorizar del biogás.

En caso de residuos menos biodegradables, la utilización de tratamientos previos es especialmente útil en el caso de materia orgánica, rica en lignina o celulosa, el pretratamiento físico, químico o mecánico puede descomponer estos polímeros recalcitrantes a moléculas simples fáciles de degradar por las bacterias. El pretratamiento de la materia orgánica puede aumentar la producción de biogás y la reducción de sólidos volátiles y aumenta la solubilización. Los principales efectos de pretratamiento sobre los distintos sustratos señalados en la bibliografía, pueden identificarse como la reducción de tamaño de partículas, la disolución, la mejora de biodegradabilidad, la formación de compuestos refractarios y la pérdida de materia orgánica (Carlsson et al., 2012). Los aditivos pueden mejorar la tasa de producción del digestor o la velocidad de arranque. Pero su coste adicional debe ser siempre sopesar con las mejoras resultantes.

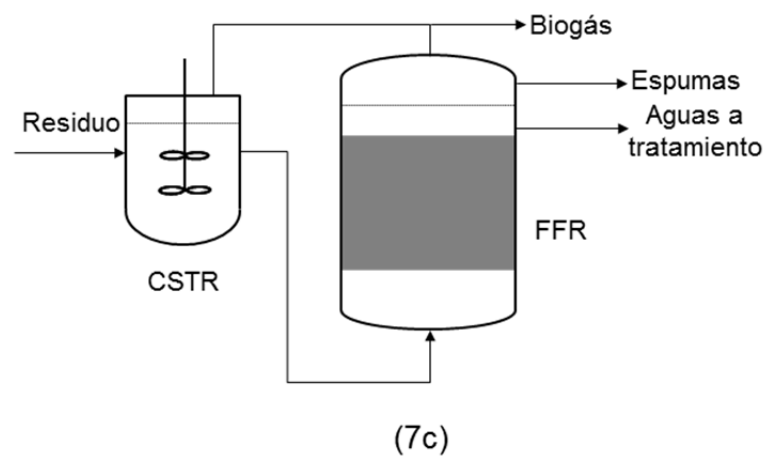
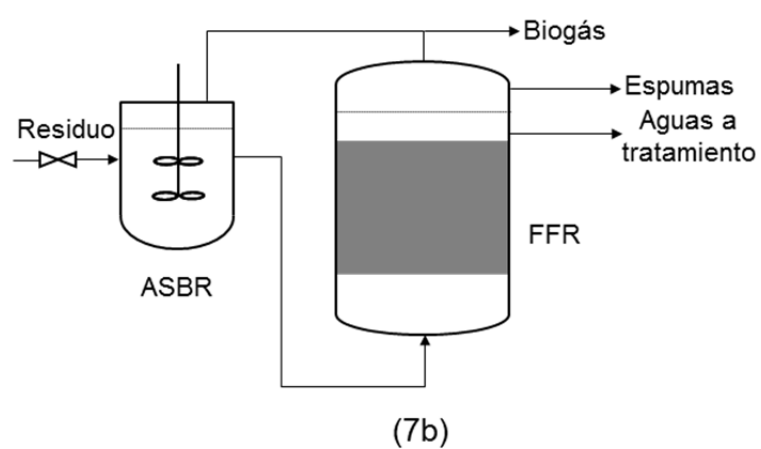
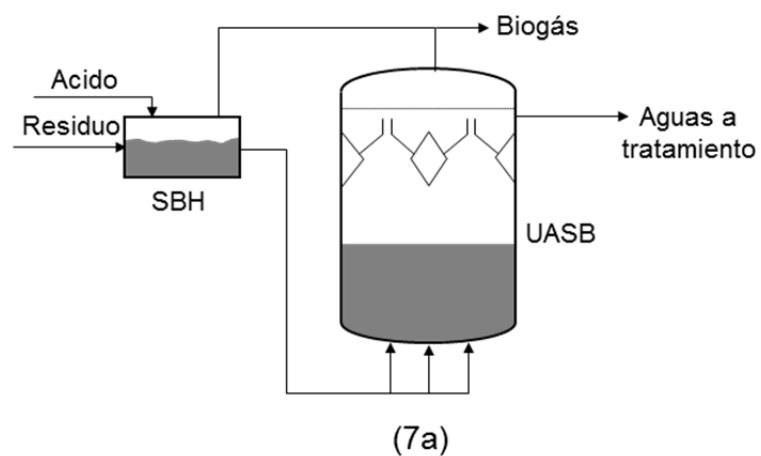


Figura 1.7. Diferentes esquemas de reactores anaeróbicos en dos etapas (Bouallagui et al., 2005)

1.3.4.4. Arranque y estabilidad del digestor

En teoría, un digestor que funciona en modo continuo puede tener una duración infinita, que se divide en dos etapas: la primera etapa es el arranque del digestor que consiste en la adaptación de las bacterias a las condiciones operativas y un aumento muy lento de la carga orgánica, que puede conducir a tiempos de arranque muy largos. En caso contrario, puede provocar una acidificación del digestor. La segunda etapa es el régimen estacionario que comienza cuando el proceso alcanza su punto de funcionamiento. Este último procedimiento es el más interesante ya que el tratamiento del sustrato y la recuperación de los gases producto podrán efectuarse permanentemente.

La estabilidad de un digestor depende de diversos parámetros, la mayoría de ellos relacionados con la población microbiana, o con fluctuaciones, ya sea al nivel de su calidad y /o su cantidad, o incluso las velocidades de producción y/o consumo de sustratos intermediarios.

Las principales causas de esta fluctuación y por lo tanto de la inestabilidad del digestor pueden estar relacionadas con el cambio de las características del residuo o con cambios de los parámetros de funcionamiento del digestor, y como consecuencia, con la inhibición del proceso biológico. La tabla 1.7 recoge algunos de los indicadores de un digestor inestable.

Tabla 1.7. Indicadores de un digestor anaeróbico inestable (Gerardi, 2003)

<i>Indicador</i>	<i>Incrementar</i>	<i>Disminuir</i>
Producción de biogás	×	
Producción de metano	×	
Alcalinidad	×	
pH	×	
Eliminación de sólidos volátiles	×	
Concentración de AGV		×
Concentración de CO ₂ en el biogás		×

1.4. Usos del biogás

1.4.1. Potencial energético de biogás

El metano es el único compuesto del biogás energéticamente interesante. Cuando el biogás tiene un contenido de metano superior al **45%** es inflamable. El biogás tiene propiedades específicas que se indican en la tabla 1.8.

Tabla 1.8. Características generales del biogás (Deublein and Steinhäuser, 2010)

Composición	55 – 70% metano (CH ₄) 30 – 45% dióxido de carbono (CO ₂) Trazas de otros gases
Contenido energético	6,0 – 6,5 kW h m ⁻³
Equivalente de combustible	0,60 – 0,65 L petróleo/m ³ biogás
Límite de explosión	6 – 12 % de biogás en el aire
Temperatura de ignición	650 – 750°C (con el contenido de CH ₄ mencionado)
Presión crítica	74 – 88 atm
Temperatura crítica	-82,5°C
Densidad normal	1,2 kg m ⁻³
Olor	Huevo podrido (el olor del biogás desulfurado es imperceptible)
Masa molar	16,043 kg kmol ⁻¹

La valoración de los residuos orgánicos mediante digestión anaerobia es interesante porque permite obtener biogás. La elección de este modo de valorización se deriva principalmente de un cálculo de rentabilidad. Deben tenerse en cuenta muchos criterios como la proximidad de usuarios finales para la electricidad y/o el calor generado(s), o de la composición del biogás bruto.

La producción de biogás proporciona energía renovable que puede ser usada para la producción de calor o vapor, generación de electricidad y combustible para vehículos. La valorización energética del biogás es ventajosa tanto por razones ambientales como técnico-económicas. La figura 1.8 muestra las principales opciones de conversión y de utilización del biogás y del digestato. El poder calorífico del combustible es la cantidad de

calor generado por la combustión completa por unidad de masa o de volumen. El PCI es el poder calorífico inferior cuando el agua producida por la combustión se mantiene en el estado vapor. El metano es el único compuesto del biogás energéticamente interesante y el poder calorífico de la mezcla depende únicamente de la presión parcial de metano. El PCI del metano a 0°C a presión atmosférica es de 9,94 kWh/m³. Para el biogás, el PCI será proporcional a su contenido de metano (por ejemplo, para un biogás con un 70% de metano, el PCI será de $9,94 \times 0,7 = 6,96$ kWh/m³). La figura 1.9 muestra la equivalencia de biogás con otras fuentes de energía.

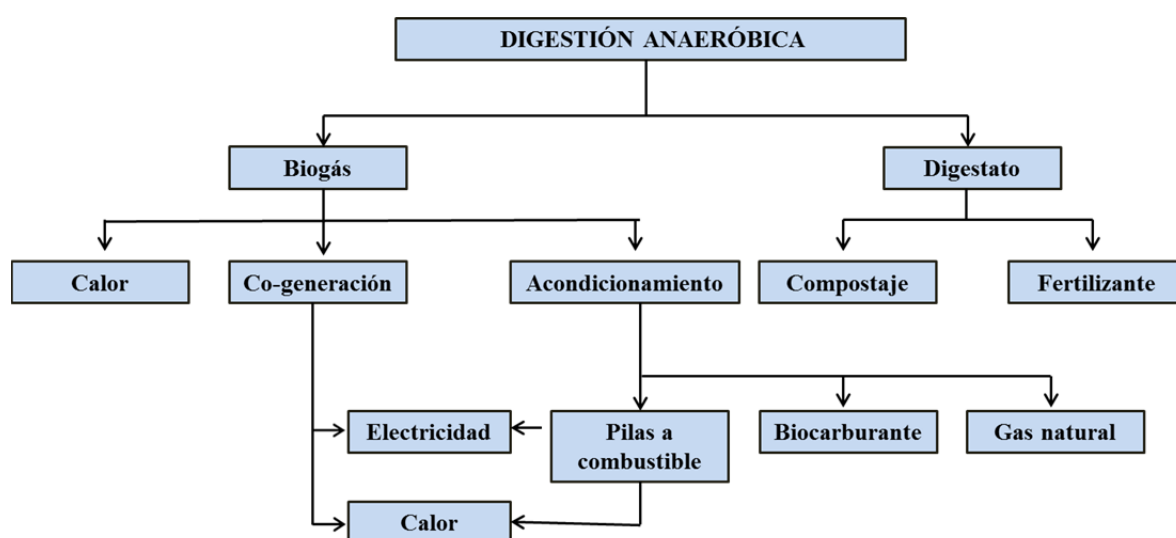


Figura 1.8. Principales opciones de conversión y de utilización del biogás y del digestato (Schön, 2009)

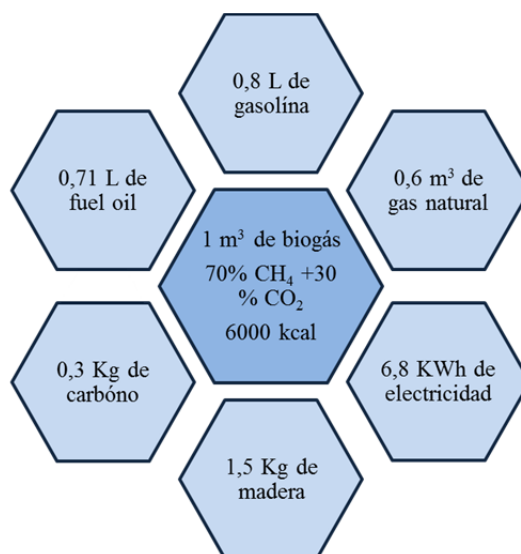


Figura 1.9. Equivalencia de biogás con otras fuentes de energía (MAPAMA, 2010)

1.4.2. Purificación y acondicionamiento

El biogás debe purificarse antes de su uso para retirar los compuestos tóxicos y corrosivos. Asimismo, es necesario enriquecer el biogás en metano para aumentar su poder calorífico.

En el tratamiento del biogás se distinguen dos etapas: la etapa de purificación, que consiste en eliminar los compuestos tóxicos y corrosivos y la etapa de depuración del biogás, que consiste en aumentar la proporción de metano en la mezcla gaseosa para mejorar sus propiedades energéticas. En primer lugar, hay que eliminar los compuestos como el sulfuro de hidrógeno, el agua o los metales. Este paso es esencial, mientras que el aumento del contenido de metano en el biogás depende del método de valoración elegido, el biogás no tratado contiene una media del 50 a 75% de metano que es demasiado poco para su utilización como combustible o la inyección en la red de gas que requieren un mínimo de 97% de metano, pero puede alimentar motores o instalaciones de cogeneración. La producción de un biogás con características muy similares al gas natural requiere necesariamente la combinación de las dos etapas de tratamiento.

Los propósitos de la purificación y/o acondicionamiento del biogás se resumen en la figura 1.10. El “tratamiento completo” implica que se elimina gran parte del CO₂, vapor de agua y otros gases traza del biogás, mientras que el “reformado” es la conversión de metano en hidrógeno.

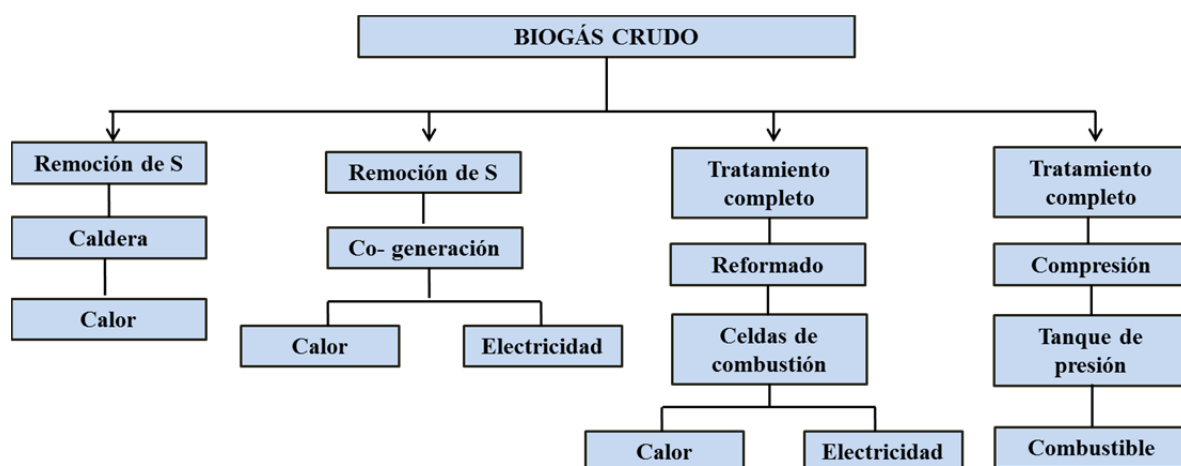


Figura 1.10. Alternativas de utilización del biogás y sus requerimientos de purificación (FAO, 2011)

La purificación y la depuración de biogás se basan principalmente en técnicas fisicoquímicas (Abatzoglou and Boivin, 2009; Ryckebosch et al., 2011; Starr et al., 2012; Sun et al., 2015; Xu et al., 2015), aunque también hayan sido propuestos métodos biológicos (Abatzoglou and Boivin, 2009; Sun et al., 2015). Las partículas sólidas en el biogás se eliminan con filtros mecánicos (FAO, 2011). La tabla 1.9 presenta un resumen de las tecnologías disponibles para la purificación de biogás.

Tabla 1.9. Técnicas de purificación de biogás

Compuesto a eliminar	Técnicas
agua	compresión y/o enfriamiento, adsorción, absorción, tamices moleculares
sulfuro de hidrógeno	Lavado con agua presurizada, adsorción sobre carbón activo, adición de cloruro de hierro in-situ, técnicas biológicas, micro-aireación, Absorción, Adsorción, Enlace químico con zinc
CO ₂	Lavado con agua presurizada, Adsorción sobre carbón activo o tamices moleculares, separación por membrana y criogénicas, adsorción sobre los glicoles, micro-algas, absorción.
Organo-halogenados	Adsorción sobre carbón activo
Siloxanos	Absorción, adsorción en carbono activo, tamices moleculares, pellets de polímero, condensación criogénica

1.4.3. Producción de biogás en España y la Unión Europea (UE)

Según el informe elaborado por El Observatorio de las Energías Renovables (EurObserv'ER, 2015), el biogás producido se divide en tres tipos: biogás generado en los vertederos, biogás producido en las estaciones de tratamiento de aguas residuales (EDAR) y otro tipo que se denomina “otros”. Este último tipo incluye el biogás producido en las unidades descentralizadas de biogás en el sector agropecuario, unidades de metanización de residuos sólidos urbanos y unidades centralizadas de co-digestión incluso las unidades que usan los cultivos energéticos

Según EurObserv'ER (2015) se estimaba que en el año 2014 se produjeron en Europa 14,9 Mtep de biogás. En la tabla 1.10 se indica la producción de cada país durante el año 2012 y el estimado durante 2013. Puede observarse que durante este período la producción total se incrementó un 6,6 % con respecto a 2013.

Tabla 1.10. Producción total de biogás (ktep) en la UE 2013-2014 (EurObserv'ER, 2015)

Año	2013				2014*			
País	vertedero	EDAR (1)	Otros (2)	Total	vertedero	EDAR	Otros	Total
Alemania	110,7	438,0	6326,3	6875,1	103,7	439,1	6891,3	7434,1
Reino unido	1535,8	286,2	214,6	2036,5	1501,8	310,7	314,0	2126,4
Italia ⁽³⁾	403,2	48,6	1363,8	1815,5	393,9	51,1	1516,0	1961,0
Rep Checa	28,9	39,6	502,5	571,1	30,7	40,6	536,7	608,0
Francia	180,7	43,4	212,5	436,6	174,1	41,8	204,8	420,7
España	193,5	162,1	123,8	479,4	158,5	111,6	83,1	353,3
Países Bajos	25,8	57,8	221,6	305,2	22,8	56,3	233,6	312,7
Total UE 28	2820,1	1385,7	9741,3	13947,1	2740,0	1367,3	10755,1	14862,4

(1) Depuradoras urbanas e industriale

(2) Unidades descentralizadas de biogás en el sector agropecuario, unidades de metanización de residuos sólidos urbanos y unidades centralizadas de co-digestión

(3) Producción de biometano por tratamiento térmico se incluyó en la categoría otros biogás en Italia equivalente a 7,6 ktep en 2013 y 5,5 ktep en 2014.

*Estimación. Fuente : EurObserv'ER 2015

La distribución de la producción de energía primaria de biogás de la Unión Europea está en los últimos años en gran medida en la categoría "otros" (Tabla 1.10), este último representa aproximadamente el 72,4 % de la producción de la UE en 2014, seguido por el biogás del vertedero (18,4 %) y el biogás de estación de depuración de aguas municipales (9,2 %). En el caso de algunos otros países europeos y en España, el origen más importante de la recuperación de biogás es el vertedero. España ha facturado en 2014, 90 millones de euros, el sector de biogás creó 800 puesto de trabajo. En la figura 1.11 se muestra la evolución de la producción de biogás en España de diferentes orígenes. Se puede observar que en los últimos años el biogás producido por las EDARs y “otros” se está incrementando.

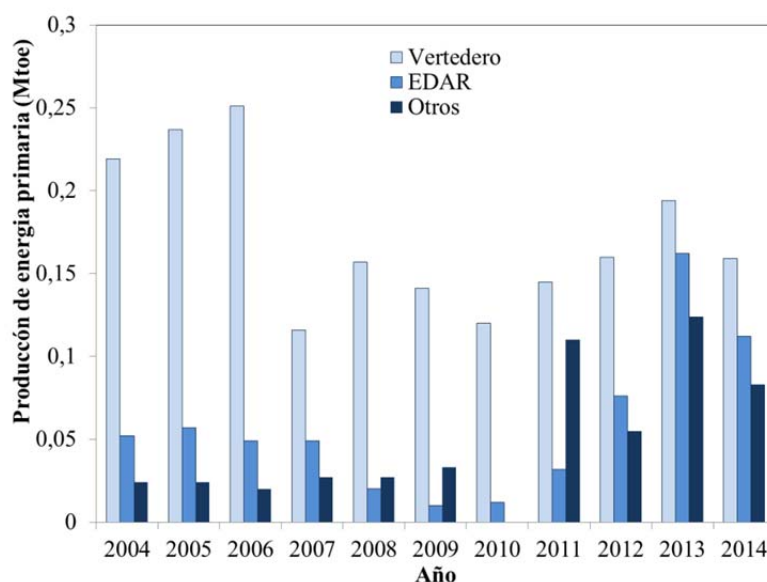


Figura 1.11. Evolución de la producción de biogás de diferentes origen (adaptación de los datos numéricos de (EurObserv'ER, 2016)

En la Unión Europea (UE-28), el biogás a menudo es muy valorizado en forma de electricidad y de calor en las unidades de cogeneración. En 2014 representaba una producción electricidad del orden de 57 TWh (equivalente a 4,9 Mtep de energía final), lo que representa un crecimiento del 6,3 % en comparación con 2013. En el caso de España, el principal aprovechamiento del biogás es la producción de energía eléctrica. En 2014 se han producido cerca de 907 GWh. La electricidad total generada supone en torno al 1,6 % del total europeo. La estimación de la contribución total en términos de capacidad instalada

y la generación bruta de electricidad previsible para el biogás en España (PANER 2011-2020) en 2020 es de 400 MW y 2617 GWh, respectivamente (IDAE, 2011).

1.5. La tecnología de la codigestión

1.5.1. Principios básicos de la digestión conjunta de sustratos

La digestión anaerobia es una tecnología apropiada para el tratamiento de los residuos orgánicos. Entre los beneficios obtenidos se puede mencionar una importante reducción en la producción de olores y en las emisiones de gases de efecto invernadero. Además de las reducciones de los gases y de la recuperación de la energía, este proceso mejora la gestión de nutrientes (Liu et al., 2008), ya que obtenido el biogás puede utilizarse para la producción de energía renovable y el digestato como abono. Además, la digestión anaerobia reduce los costes de gestión de los residuos orgánicos.

Este proceso permite de tratar múltiples residuos de manera separada. Sin embargo, la digestión anaerobia de mono sustrato (mono-digestión) presenta algunos inconvenientes vinculados a las propiedades del mismo sustrato. En la tabla 1.11 se recogen los inconvenientes que presentan algunos residuos.

Tabla 1.11. Algunos inconvenientes de sustratos orgánicos (Mata-Alvarez et al., 2014)

<i>Residuo</i>	<i>Inconveniente</i>
Lodo de depuradora	Baja carga orgánica
Estiércol de animales	Baja carga orgánica Altas concentraciones de amonio
FORSU (Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos)	Concentración elevada de metales pesados
Residuos agrícolas y agroindustriales	Estacionales Carencia de amonio
Residuos de matadero y de la industria pesquera	Alta concentración de N y/o ácidos grasos de cadena larga (AGCL)

La mayoría de estos problemas pueden ser resueltos mediante la posibilidad de tratar de manera conjunta sustratos distintos, una interesante alternativa denominada codigestión anaerobia.

La codigestión anaerobia consiste en la digestión de una mezcla de dos o más sustratos con características complementarias, de modo que la producción de biogás se mejora a través de su tratamiento conjunto. En comparación con la monodigestión, la codigestión anaeróbica ofrece varias ventajas, como la mejora del equilibrio de nutrientes y la relación C/N, mitigación de efectos inhibitorios debido a sustancias tóxicas a través de la dilución y la mejora cinética de la producción de metano (Hagos et al., 2016; Mata-Alvarez et al., 2014; Shen et al., 2015; Xie et al., 2016).

Cuando se decide plantear la codigestión como alternativa, es muy importante elegir las mejores ratios de la mezcla basadas en las interacciones positivas (por ejemplo, sinergismos y nutrientes y el balance de humedad) para evitar la inhibición (AGV, amoníaco, productos de degradación de lípidos) y para elegir el rango adecuado de otros parámetros como el pH y la alcalinidad y por último, para optimizar la producción de metano (Mata-Alvarez et al., 2011, 2014; Xie et al., 2016). La codigestión ofrece diversas ventajas ecológicas, tecnológicas, y económicas, lo que da lugar a un mejor tratamiento de los residuos orgánicos. Por ejemplo, es muy importante destacar el aumento de la viabilidad económica de las plantas. En la mayoría de los casos, la producción de biogás a partir de sustratos mixtos es superior a la suma de la producción de biogás a partir de los sustratos digeridos por separado. Además, unifica la gestión de estos residuos al compartir instalaciones de tratamiento, reduciendo los costes de inversión y explotación. Asimismo, permite tratar mayores cantidades de residuos en instalaciones centralizadas a gran escala, con plantas que no requieren grandes cambios (Alatraste-Mondragón et al., 2006; Mata-Alvarez et al., 2000).

Los resultados del proceso de codigestión dependen en gran medida del tipo y de la composición de los sustratos a tratar. Sin embargo, una selección inadecuada de cosustratos, de composición de los sustratos y de las condiciones de funcionamiento pueden provocar la inestabilidad del proceso y una reducción significativa de la producción de metano (Xie et al., 2016).

1.5.2. Tipos de sustratos en la codigestión

Para la codigestión anaerobia, las características del sustrato y su composición son factores claves que rigen el proceso. Una revisión publicada recientemente sobre procesos de codigestión anaerobia revela que los principales sustratos utilizados son: estiércol de distinto origen (54%), fango de depuradora (22%), FORSU (Fracción Orgánica de

Residuos Sólidos Urbanos) (11%) y otros (13 %). Asimismo, los cosustratos más utilizados son los residuos industriales (41%), los residuos agrícolas (23%), los residuos municipales (20%) y otros (16 %) (Mata-Alvarez et al., 2014).

1.5.2.1. Codigestión de residuos ganaderos con otros residuos orgánicos

Los residuos ganaderos son, en la mayoría de los países, los residuos orgánicos que se producen en mayores cantidades. En la unión europea (UE-27) se generan más de 1,5 millones de toneladas por año (Holm-Nielsen et al., 2009) destacando los casos de purín de cerdo, purín de vacuno y de gallinaza. Sin embargo, la producción de metano a partir de los mismos no es muy elevada, para aumentarla es factible añadir a los residuos ganaderos otros cosustratos biodegradables. Entre los principales cosustratos candidatos a la codigestión con los residuos ganaderos se encuentran:

- Los residuos de la industria aceitera
- FORSU (Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos)
- Los residuos hortofrutícolas
- Los residuos animales de matadero y pesqueros
- Los residuos de la fabricación de biodiesel
- Los cultivos energéticos
- Otros residuos orgánicos restos de comida , aguas residuales y lodos

Entre los residuos ganaderos que más se generan se encuentran los purines de cerdo, cuyo tratamiento constituye uno de los objetivos de esta tesis.

El purín de cerdo puede ser un excelente sustrato para la digestión anaerobia, debido a su alta capacidad amortiguadora y a su alto contenido de una amplia gama de nutrientes necesarios para el desarrollo de microorganismos anaerobios (Regueiro et al., 2012). Sin embargo, la monodigestión del purín presenta algunas desventajas como los bajos rendimientos de biogás ($10\text{-}20 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 \text{ t}^{-1}$ purín), principalmente debido a su reducido contenido en materia orgánica y a su baja relación C/N, junto con un elevado contenido en agua (por encima de 90%) y una alta fracción de fibras (Angelidaki and Ellegaard, 2003; Ferreira et al., 2012). Además, la alta concentración de amonio presente en este tipo de residuos puede producir toxicidad e inhibición del proceso (Chen et al., 2015; Fierro et al., 2014; Regueiro et al., 2012; Zheng et al., 2015). Por todo ello, la monodigestión del purín hace que sus plantas de producción de biogás no resulten económicamente viables (Asam et al., 2011; Hartmann and Ahring, 2006).

Una de las estrategias para mejorar la producción de biogás a partir de purín y superar el problema del alto contenido de agua han sido la separación de una fracción sólida con alto contenido en sólidos y en nutrientes. Recientemente, algunos estudios han reportado el efecto de la separación de la fracción sólida y líquida que pueden mejorar el potencial de metano por unidad de volumen en comparación con el purín crudo (Deng et al., 2014; Zhang et al., 2014). Las tecnologías de separación disponibles incluyen, centrifugación, sedimentación, filtración no presurizada y filtración a presión (Hjorth et al., 2010). Si bien estas alternativas pueden incrementar los gastos y el tiempo de gestión.

Algunos estudios han informado que la codigestión de purín con otros sustratos con alta concentración de materia orgánica puede ser la mejor alternativa debido a sus beneficios. Entre los cosustratos se puede destacar, residuos de manzana, (Kafle and Kim, 2013), residuos de procesamiento de hortalizas (Molinuevo-Salces et al., 2012), la paja de arroz (Jiménez et al., 2015), los restos de comida (Dennehy et al., 2016) y algas (Astals et al., 2015).

Una revisión bibliográfica publicada recientemente sobre los cosustratos utilizados con los residuos ganaderos de cerdo (purines) destaca los más aplicados (figura 1.12)

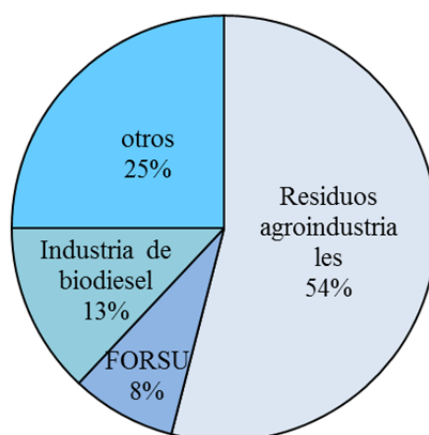


Figura 1.12. Distribución de co-sustratos utilizados con los purines de cerdo según la bibliografía (Mata-Alvarez et al., 2014)

Los cosustratos adecuados para los purines de cerdo son ricos en carbono y, con grandes cantidades de materia orgánica biodegradable. Estos cosustratos se caracterizan por una elevada relación C/N, baja capacidad amortiguadora, y dependiendo de su biodegradabilidad, pueden producir concentraciones altas en ácidos grasos volátiles (AGV) durante el proceso.

Por lo tanto, la codigestión de los purines de cerdo con estos cosustratos puede superar estos problemas manteniendo un pH estable, dentro del intervalo adecuado, debido a la alta capacidad amortiguadora de los purines y reduciendo la concentración de amoníaco mediante su dilución, mejorando asimismo la producción de metano (Astals et al., 2012).

La combinación de diferentes residuos suele suponer una mejora en el balance de nutrientes, es decir, un ajuste de la ratio C/N. Algunos estudios han investigado el rendimiento de la codigestión anaerobia basando sobre la optimización de la relación C/N (Cuetos et al., 2008; Regueiro et al., 2012; Rodríguez-Abalde et al., 2016). Panichnumsin et al. (2010), informaron que el máximo rendimiento del metano obtenido con purines y pulpa de yuca se alcanza para una relación C/N de 33. Por la codigestión de purines de cerdo y pajas de cereales, la relación de C/N es 20 (Wu et al., 2010). La mayoría de los valores propuestos en la bibliografía para la ratio C/N se sitúan en el rango 20 a 30 (Chen et al., 2015; Khalid et al., 2011).

Entre los cosustratos orgánicos, los más convenientes para la codigestión anaerobia con los purines son los residuos agroindustriales, debido a la necesidad de superar su estacionalidad y aprovechar su alto contenido en materia orgánica para mejorar la producción de metano en los digestores. La codigestión permite incrementar la producción de metano hasta en un 200%, dependiendo de las condiciones de operación y de las características o de la cantidad de cosustrato empleado (Álvarez et al., 2010; Amon et al., 2006; Murto et al., 2004).

Alemania es el líder europeo donde es más habitual la codigestión de estiércol de animales con otros residuos orgánicos. Actualmente más de 4000 plantas están en funcionamiento en las granjas. No obstante, los sistemas de codigestión también han sido ampliamente implementados en otros países europeos. Por ejemplo, Suecia, tiene más de 200 plantas (10 de ellos están centralizadas, mientras que el resto son plantas a escala de granja) y Dinamarca tiene 20 plantas centralizadas y más de 60 plantas para explotaciones agrícolas (Mata-Alvarez et al., 2014).

En España, pocas plantas producen biogás a partir de purines de cerdo que normalmente se secan y se usan como fertilizante. Actualmente existen 27 plantas de tratamiento con una potencia de generación de 364 MW, tratando 2,5 millones de toneladas anuales de purines de cerdo. En la tabla 1.12 se muestran varios ejemplos de

plantas de biogás que se encuentran actualmente operativas en explotaciones ganaderas junto con otros residuos orgánicos.

En España existe mucho interés en la gestión de los purines de cerdo mediante la codigestión anaerobia. Un estudio realizado recientemente sobre los beneficios de la introducción del concepto de plantas de digestión centralizado en España para la codigestión del purín de cerdo, se ha focalizado sobre la utilización de FORSU y glicerina como cosustratos principales. (Fierro et al., 2014). El Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente lanzó en 2008, un plan de biodigestión de purines de cerdo para lograr la digestión de 9,5 Mt de purín reduciendo de esta forma en cantidades 1,78 Mt de CO_{2eq} a la atmósfera.

Tabla 1.12. Ejemplos de plantas de codigestión a escala real que se operan actualmente en España (Esteban, 2014)

Planta (ubicación)	Residuos	Cosustratos	Reactor (m ³)	TRH (d)	T (°C)	Carga (t d ⁻¹)	Biogás (m ³ t ⁻¹)
Miralcamp (Lérida)	Purín porcino	Aceite de soja, lodos de Agroindustrias residuos de mermeladas y patata	1360 (CSTR)	30	35	50	40, >65%
Vila-Sana (Lérida)	Purín porcino (80%)	Residuos orgánicos derivados del alcohol, aceites vegetales, frutas, cebolla y leche, lodos de EDAR	2x 1270	15	52-55	30,7	71,4
Requena (Valencia)	Estiércol vacuno	Heno, pulpa de naranja (sin limoneno)	800–2200	n.d.	42	80 ^a .	n.d
Osa de la Vega (Cuenca)	Purín porcino	Estiércol de oveja, sueros ovinos	2500-4200 (aprox.)	n.d.	41	18-20	n.d.
Mendigorría (Navarra)	Purín porcino	Residuos vegetales, lodos lácteos, lodos de agroindustrias	1500–2100	45-60	36-38	45	n.d.
Caparroso (Navarra)	Purín vacuno	Residuos de agroindustrias	2x 8500	20-60	n.d	500 ^a	n.d

n.d.: dato no disponible/sin determinar

^aValor proporcionado en m³ d⁻¹.

1.5.2.2. Codigestión de lodos de EDAR y residuos orgánicos

La digestión anaerobia de los lodos ha sido universalmente utilizada como uno de los métodos más adecuados para la estabilización de los lodos de EDAR. Sin embargo, aunque es considerada como una de las tecnologías viables en términos de favorecer la producción de metano y por la calidad del lodo digerido. La gestión de los lodos de EDAR por la digestión anaerobia, presenta un bajo rendimiento en metano y escasa biodegradabilidad debido a las características del lodo.

La operación de los digestores de lodos habitualmente no está optimizada para obtener una máxima producción de biogás, sino que se encuentran escasamente monitorizados y se operan a COV bajas con el fin de evitar sobrecargas (Esteban, 2014). Como la monodigestión de lodos de depuradora opera normalmente a baja COV (normalmente $< 1,0 \text{ kg SV m}^{-3} \text{ d}^{-1}$) (Xie et al., 2016). Algunos datos operacionales han indicado que los digestores de EDAR pueden tener hasta un 30 % de capacidad extra (Di Maria et al., 2014; Montusiewicz and Lebiocka, 2011). Además los lodos de depuradora se caracterizan por su baja relación C/N y por su alta capacidad amortiguadora (Mata-Alvarez et al., 2011). Una opción interesante para aprovechar la capacidad extra de los digestores anaerobios de lodo de EDAR es la codigestión con residuos orgánicos con características adecuadas y/o complementarias a los mismos. Recientemente, Mata-Alvarez et al. (2014), han revisado diversos trabajos publicados en la bibliografía en los que se han tratado con éxito lodos de EDAR con varios tipos de residuos orgánicos tales como FORSU, grasas y aceites, residuos de frutas y verduras, residuos de matadero y algas.

- **Codigestión de lodos de EDAR con biorresiduos**

El termino biorresiduo incluye los residuos de FORSU, restos de comida, residuos generados en los supermercados y residuos de fruta y verdura. Dado el gran contenido en materia orgánica biodegradable de estos residuos, una limitación importante para su monodigestión anaerobia es la rápida y gran producción de ácidos grasos volátiles (AGV), que puede producir la acidificación del digestor anaerobio, que podría inhibir la actividad de las bacterias metanogénicas (Bouallagui et al., 2009; Wang et al., 2014). Asimismo, estos residuos tienen una baja capacidad amortiguadora y una alta relación C/N, y su contenido de materia seca es mayor que en el lodo de depuradora. Por su parte, los lodos de EDAR se caracterizan por una elevada concentración de macronutrientes y micronutrientes que compensa la falta de nutrientes que suele caracterizar a los

biorresiduos (Borowski, 2015; Kim et al., 2011, 2007, Mata-Alvarez et al., 2014, 2011; Riaño et al., 2011; Wickham et al., 2016). Así pues, estos residuos presentan un grado considerable de complementariedad que hace de su codigestión una alternativa ventajosa.

La utilización de FORSU como cosustratos para la codigestión de lodos de depuradora no es reciente, sino que apareció ya en estudios de las décadas de los 70 y los 80 (Cecchi et al., 1988, 1986; Mata-Alvarez et al., 2011). Los primeros trabajos sobre los residuos agrícolas datan de la misma fecha (Fujita et al., 1980; Hashimoto, 1983; Hills, 1979; Hills and Roberts, 1981).

Más recientemente, los trabajos publicados en la bibliografía se han centrado más en la codigestión de residuos de fruta y verdura con lodos de depuradora (Di Maria et al., 2015, 2014; Fonoll et al., 2015; Ganesh et al., 2014).

Cuando se consideran las posibles soluciones para la gestión de los residuos de frutas y hortalizas (FVW), conviene tener en cuenta el hecho de que la producción de FVW es estacional generándose una gran cantidad en un periodo corto. Así, los digestores anaerobios deben estar diseñados para tratar grandes cantidades en pocas de semanas, lo que implica una grave desventaja económica. Además, los residuos de fruta y verdura que se generan en grandes cantidades en la industria agroalimentaria o en los mercados centrales, presentan muchos problemas ambientales y económicos y su gestión mediante su deposición incrementa estos problemas.

La codigestión con los lodos de depuradora que se producen a lo largo del año podría ser una solución interesante para superar estas dificultades. Si se elige la codigestión en una instalación existente, la optimización del sistema para obtener una carga orgánica máxima (COV) que permita un buen rendimiento y una buena calidad en biogás es probablemente el parámetro más crítico del proceso (Duan et al., 2012; Fernández Rodríguez et al., 2012; Gómez et al., 2006; Lindorfer et al., 2008).

En muchos casos, las EDARs que incluyen la digestión anaerobia para estabilizar los lodos de depuradora, están relativamente cerca de las áreas de producción de FVW, de los mercados centrales y de las empresas del procesamiento de fruta y verdura, y permiten en este caso la posibilidad de codigestión y la reducción de los gastos relacionados con la gestión de estos residuos e incluso incrementar la producción de biogás en la EDAR. Otros efectos sinérgicos observados para este tipo de codigestión son la mejora del rendimiento en metano y el rendimiento general del proceso, ya que problemas como la falta de

nutrientes y la disolución de las sustancias nocivas de sustrato se ven compensados (Kim et al., 2011, 2007; Riaño et al., 2011). Por lo tanto, la alimentación en una proporción óptima de los residuos de fruta y verdura en el digestor anaerobio de EDAR proporciona un enfoque muy interesante con ventajas económicas evidentes.

- **Codigestión de lodos de EDAR con grasas y aceites**

Las grasas y aceites presentan un potencial metanogénico de 0,7-1,1 m³ CH₄ por kg SV, por lo que se puede considerar el mejor cosustrato para los lodos de depuradora, aún más cuando este residuo se genera en la misma. No obstante, la proporción de grasas en la mezcla a codigerir debe ser limitada para evitar la alta concentración de ácidos grasos de cadena larga en el digestor, que presentan un potencial inhibidor del proceso (Noutsopoulos et al., 2013; Palatsi et al., 2009; Zonta et al., 2013).

- **Codigestión de lodos de EDAR con otros residuos orgánicos**

Los estudios de codigestión anaerobia entre lodos de depuradora y residuos de matadero esterilizado han mostrado que son ventajosos para mejorar el rendimiento de la monodigestión de los lodos de depuradora. Sin embargo, cuando se supera la ratio adecuada puede producir inhibición del proceso a causa de la elevada concentración de amonio y/o ácidos grasos de cadena larga (AGCL) (Borowski and Kubacki, 2015; Luste and Luostarinen, 2010; Pitk et al., 2013).

Otros residuos orgánicos que se pueden aprovechar para mejorar el rendimiento en metano son los residuos de la industria del biodiesel, pero a un porcentaje superior al 4 % pueden producir inhibición por acidificación (Athanasoulia et al., 2014; Fountoulakis et al., 2010; Maragkaki et al., 2017; Razaviarani et al., 2013; Silvestre et al., 2015). Este valor es superior en el caso de estiércol de animales, que oscilan entre el 3% y el 6% (Astals et al., 2012; Robra et al., 2010).

Por último, las algas son especialmente adecuadas para la producción de metano, debido a su gran disponibilidad en la naturaleza, bajo impacto en el mercado de alimentos y bajo contenido de lignina (Kwietniewska and Tys, 2014; Nielsen and Heiske, 2011; Tedesco et al., 2013). Además, los residuos de microalgas utilizadas para el tratamiento de aguas residuales se pueden aprovechar en la codigestión anaerobia como cosustrato del lodo de depuradora (Rusten and Sahu, 2011).

1.5.3. Codigestión en estaciones depuradoras de aguas residuales

A pesar de los numerosos trabajos publicados sobre la codigestión de lodos de depuradora con diferentes residuos orgánicos, a escala real no se encuentran muchos trabajos sobre este proceso. Esto es principalmente debido que el sector industrial no suele estar interesado en publicar datos de ensayos a escala comercial.

Mata-Alvarez et al. (2014) resumen algunas experiencias de codigestión realizadas en plantas industriales (EDAR) con lodos de depuradora y otros residuos orgánicos (tabla 1.13). Por su parte, Shen et al. (2015) recogen más de 33 plantas en América del Norte (EE.UU. y Canadá) y Europa que tienen autonomía energética en la EDAR usando la codigestión de lodos de depuradora y residuos orgánicos. Los biorresiduos son los principales cosustratos que se usan con los lodos de depuradora. Otros ejemplos de aplicación de codigestión (lodos de depuradora + aceite a escala industrial) son la planta de Watsonville (Estados Unidos, 60.000 PE), la planta Riverside (Estados Unidos, 60.000 PE) y la planta de la Isla Annacis en Vancouver (Canadá >1.000.000 PE) (Long et al., 2012)

Tabla 1.13. Algunas EDAR que usan la codigestión de lodos de depuradora con residuos orgánicos (Mata-Alvarez et al., 2014)

Planta (ubicación)	Capacidad (PE)	Residuos	Ratio de la mezcla	Reactor (m ³)	T (°C)	COV (kg m ⁻³ d ⁻¹)	PEM (m ³ CH ₄ kg ⁻¹)	Mejoramiento
Frutigen (Suiza)	8.000	LD:FVW	82,3:17,7 (base húmeda)	n.d.	M	HRT = 20 d	0,57 (bruto)	× 1,03
Viareggio (Italia)	100.000	LD:FORSU	84,3:15,7 (base de SV)	n.d.	M	1,21 (SV)	0,17 (SV)	×1,21
Treviso (Italia),	70.000	LD:FORSU	59:41 (base de SV)	n.d.	36,3	0,78 (SV)	0,28 (SV)	× 1,97
Velenje (Slovenia)	50.000	LD:FORSU	80:20 (base de SV)	CSTR	M	1,00 (SSV))	0,60 (SSV)	× 1,54
Prince George (Canada),	115.000	LD:FVW	n.d.	2 digestores	36	n.d.	n.d.	×1,08 –1,17
Treviso (Italia)	70.000	LD:FORSU	n.d.	n.d.	37	1,62 (SV)	0,21 (SV)	-
		LD:FORSU	n.d.	n.d.	55	1,28 (SV)	0,33 (SV)	-
La Pobla de Farnals (España)	200.000	LD: aceite usado	94:6 (base de SV)	CSTR	M	HRT = 57 d	0,63 (SV)	× 1,24

LD: lodo de depuradora

n.d.: dato no disponible/sin determinar

M: rango mesofílico

COV: carga orgánica volumétrica (kg m⁻³ d⁻¹)PEM: producción específica de metano (m³ CH₄ kg⁻¹)

PE : población equivalente

1.6. Marco legislativo

El Libro Verde sobre la gestión de los biorresiduos en la UE, destaca que la digestión anaerobia es especialmente adecuada como tratamiento de biorresiduos húmedos, incluidas las grasas (IDAE, 2011). Los beneficios asociados a la digestión anaerobia de residuos orgánicos son por un lado una reducción significativa de gases de efecto invernadero y la estabilización y mineralización de la materia orgánica, y por otro la posibilidad de aprovechar una energía renovable como es el biogás, lo que contribuye a reducir la dependencia energética exterior. Además contribuye al desarrollo sostenible. Por todo ello, este sector debe ser apoyado con normas a nivel nacional y europeo. Según Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDEA) Se puede dividir el marco jurídico en los siguientes apartados: legislación sanitaria, legislación medioambiental, cambio climático y reducción de gases de efecto invernadero (GEI), uso del biogás y uso del digestato

1.6.1. Marco legislativo en la Unión Europea

1.6.1.1. Legislación Sanitaria

El Reglamento (CE) nº 1069/2009 (SANDACH) del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de octubre de 2009 por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano.

1.6.1.2. Legislación medioambiental

- **Residuos y Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC)**

La Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. Esta directiva establece medidas destinadas a proteger el medio ambiente y la salud humana mediante la prevención o la reducción de los impactos adversos de la generación y gestión de los residuos, la reducción de los impactos globales del uso de los recursos y la mejora de la eficacia de dicho uso. Uno de los principales requisitos de la Normativa de Residuos y que afecta a las plantas de biogás es la obligación de obtener una autorización como gestor de residuos para desarrollar la actividad de valorización de subproductos SANDACH. En la directiva "Directiva IPPC" se fijarán los condicionantes ambientales exigibles y, entre otros aspectos, se especificarán los valores límite de emisión de sustancias contaminantes que se asignen para esa instalación o, si así se determina

reglamentariamente, las medidas técnicas de carácter equivalente que complementen o sustituyan a los valores límite de emisión (IDEA,2011)

- **Vertedero**

La Directiva 99/31/CE del Consejo de 26 de abril 1999 relativa al vertido de residuos. Las razones para el desvío de los residuos biodegradables de los vertederos hacia la valorización son en primer lugar, evitar los impactos negativos que provoca en el medio ambiente su vertido, y en segundo lugar, valorizar unos residuos que tienen un alto potencial de reciclaje y un posible uso beneficioso en la agricultura o en la mejora de suelos.

1.6.1.3. Cambio climático y reducción de gases de efecto invernadero

En el ámbito europeo, el Marco de actuación en materia de clima y energía, en lo que atañe a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, las energías renovables y la eficiencia energética, la Unión ha fijado para 2030 al menos 40% de reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero (en relación con los niveles de 1990) (MINETAD, 2015)

En el ámbito internacional se puede destacar el Protocolo de Kioto, la COP-21 (acuerdo de Paris) y la COP-22 de Marrakech (Marruecos).

1.6.1.4. Uso de biogás

- **Energías renovables**

La Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables

- **Directiva gas natural**

La Directiva 2009/73/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de julio de 2009 sobre normas comunes para el mercado interior del gas natural. Tiene como objetivo establecer normas comunes en materia de transporte y distribución, suministro y almacenamiento de gas natural. Estas normas se aplican también al biogás

- **Eficiencia energética**

La Directiva 2012/27/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de octubre de 2012 relativa a la eficiencia energética. Esta Directiva establece un marco común de medidas para el fomento de la eficiencia energética dentro de la Unión a fin de asegurar la

consecución del objetivo principal de eficiencia energética de un 20% de ahorro para 2020, y preparar el camino para mejoras posteriores de eficiencia energética más allá de ese año.

1.6.1.5. Uso de digestato

Entre las principales regulaciones a nivel europeo que afectan al digestato directa o indirectamente se encuentran el Reglamento 1069/2009 (SANDACH), la Directiva 2008/98/CE (Directiva Marco de residuos), la Directiva 99/31/CE (vertido de residuos), la Directiva 2000/54/CE (protección de los trabajadores contra riesgos relacionados con la exposición a agentes biológicos durante el trabajo) y la Directiva 91/676/CE (contaminación por nitratos), (IDAE, 2011).

1.6.2. Marco legislativo en España

1.6.2.1. Legislación sanitaria

El Real Decreto 1528/2012 fija las condiciones para la aplicación del reglamento de la UE sobre subproductos animales (SANDACH), sin modificar las restricciones impuestas por el Reglamento CE 1069/2009. Dichas restricciones afectan principalmente al tipo de materias autorizadas para su utilización en plantas de biogás y a su preparación, así como a las medidas de higiene de la planta de biogás que utilizan (SANDACH).

1.6.2.2. Legislación medioambiental

- **Residuos**

La Ley 22/2011, de 28 de julio, (Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 22/2011, de 28 de julio) de residuos y suelos contaminados, tiene como objetivo fijar el marco legal para la producción y gestión de los residuos, así como las medidas para prevenir su generación y para evitar o reducir su posible impacto negativo sobre la salud humana y el medioambiente.

- **Vertedero**

El Real Decreto 1481/2001, limita la cantidad de residuos municipales biodegradables que pueden ser depositados en los vertederos. En 2016 la cantidad máxima permitida será el 35 % del total de 1995 (4.071.550 t)

- **Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC)**

La Ley 16/2002 (Ley 5/2013, de 11 de junio, por la que se modifican la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación sobre

Prevención y Control Integrado de la Contaminación (IPPC)), establece la obligación para las instalaciones (incluidas en el anexo) de obtener un permiso unificado (Autorización Ambiental Unificada) que incluya todas las licencias ambientales necesarias. Las plantas de biogás a escala pequeña no están afectadas por esta ley, ya el reglamento establece un límite de 50 toneladas por día.

1.6.2.3. Cambio climático y reducción de gases de efecto invernadero

El Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente lanzó en 2008 el Plan para la Biodigestión de purines, con el objetivo principal de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero por la parte del sector agropecuario, y está sujeta al Real Decreto 949/2009.

1.6.2.4. Uso de biogás

El Real Decreto 413/2014, de 6 de junio, por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica a partir de fuentes de energía renovables, cogeneración y residuos. Este Real Decreto normaliza el cálculo de las tarifas reguladas (FIT) para la producción de electricidad a partir de biogás, y afecta a las plantas de biogás productoras de electricidad que la venden a la red eléctrica.

- **Autoconsumo**

El Real Decreto 900/2015, de 9 de octubre, por el que se regulan las condiciones administrativas, técnicas y económicas de las modalidades de suministro de energía eléctrica con autoconsumo y de producción con autoconsumo. Este Real Decreto establece que los consumidores que realizan autoconsumo abonarán los peajes de acceso a las redes de transporte y distribución como contribución a la cobertura de los costes de dichas redes y serán abonados por el uso real que se realiza de ellas, es decir, por la potencia contratada y la energía medida en el punto frontera asociada a ella.

1.6.2.5. Uso del digestato

- **Nitratos**

El Real Decreto 261/1996, de 16 de febrero, sobre protección de las aguas contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias. La cantidad específica por hectárea será la cantidad de estiércol que contenga 170 kg/año de nitrógeno en la tierra en las llamadas “zonas vulnerables”.

- **Fertilizantes**

El Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. Este Real Decreto tiene por objeto establecer la normativa básica en materia de productos fertilizantes y las normas necesarias de coordinación con las comunidades autónomas. Esta ley incluye los residuos orgánicos biodegradables entre posibles materias para la producción de fertilizante controlado. La lista de sustratos incluye los residuos del tratamiento anaeróbico de residuos (digestato).

1.7. Objetivos

La generación de grandes cantidades de residuos de origen agrícola, ganadero o lodos de depuradora y el desarrollo de una nueva y más estricta legislación a nivel nacional y europeo en materia de tratamiento de estos residuos y reducción de gases de efecto invernadero, obliga a la búsqueda de una solución eficaz, duradera y que cumpla el concepto del desarrollo sostenible. En sintonía con lo indicado la codigestión de residuos agrícolas y ganaderos a escala de granja es ventajosa, así como, la gestión de los biorresiduos en las estaciones de depuración de aguas residuales, como plantas centralizadas presentan ventajas medioambientales y beneficios económicos.

El objetivo principal de esta tesis se centró en el aprovechamiento de los residuos agrícolas, ganaderos y lodos de depuradora mediante la optimización de las condiciones de su digestión y codigestión anaerobia. Para ello, fue necesario el estudio de diferentes objetivos específicos:

- i. Explorar la influencia de la carga orgánica volumétrica (COV) así como el modo de alimentación en el comportamiento del digestor.
- ii. Caracterizar y explorar la digestión anaerobia de las diferentes fracciones de purines y la influencia del pretratamiento. Asimismo, estudiar el efecto de combinar el purín de la salida con la fracción sólida.
- iii. Estudiar el efecto de la codigestión de los purines de cerdo y los residuos de frutas a diferentes proporciones para determinar la relación óptima para la producción de biogás y la estabilidad del digestor.
- iv. Investigar la posibilidad de la codigestión anaerobia de los residuos de fruta y de verdura (FVW) y los lodos municipales mixtos (LMM) a un tiempo de retención hidráulico (TRH) constante (20 d).
- v. Estudiar el efecto de estacionalidad sobre la codigestión anaerobia de los residuos de fruta y de verdura (FVW) y los lodos municipales mixtos (LMM).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo recoge la metodología utilizada en la investigación llevada a cabo y que comprende la descripción de los componentes del reactor experimental así como las operaciones de carga y arranque del mismo, finalizado con la inclusión de los métodos analíticos utilizados.

2.1. Descripción del digestor experimental utilizado

La parte fundamental del reactor biológico utilizado (BIOSTAT ®), la constituye el vaso del digestor, con una capacidad total de 6,4 L y un volumen útil de trabajo de 5 L. El sistema de agitación permite el control de la velocidad de agitación de forma que puede mantenerse constante y sea la apropiada para proporcionar un lodo homogéneo que este caso se fija en 100 r.p.m. Por su parte, el sistema permite un control automático de la temperatura en el interior del reactor, medida mediante una sonda, de forma que cualquier desviación de la temperatura asignada, 35 ± 1 °C, es corregido por la circulación del agua por serpentín colocado en el interior del reactor y que proviene de un baño termostático que se encuentra a la temperatura de trabajo.

La tapa superior del digestor, aparte de actuar como soporte del agitador, está equipada con una entrada para la adición de una base o de un ácido para regular el pH y un puerto de muestreo que permite extraer las muestras de biogás mediante una jeringa para el análisis posterior del biogás por cromatografía gaseosa. Asimismo, consta de un tubo directo de salida conectado a un depósito para recoger y medir el volumen de biogás producido por el método de desplazamiento. Básicamente, este sistema está constituido por un depósito de 25 L lleno de agua acidificada con H_2SO_4 ($\text{pH} < 2$) que evita la absorción de biogás en el líquido coloreado que facilita la lectura del volumen desplazado. De esta forma, el gas producido en el digestor desplaza el líquido hacia una probeta graduada que permite medir el volumen de biogás generado durante 24 horas. Finalmente un bypass permite llenar la botella con la solución ácida y liberar el biogás para una nueva medida. El puerto de muestreo permite extraer una muestra que se inyecta en un cromatógrafo de gases para analizar la concentración del gas producido.

La parte inferior del digestor está equipada con un electrodo de pH y otro de potencial redox, que permite realizar medidas en continuo y el registro de los valores correspondientes. Asimismo, en dicha parte, se sitúa una válvula que permite la carga y descarga del digestor.

El equipo se completa con un sistema de adquisición y almacenamiento de los datos de pH, consistente en una tarjeta Piclog que permite registrar los valores de pH cada minuto, lo que facilita conocer la evolución de cada experimento con precisión y, sobre todo, en los periodos nocturnos de ausencia.

La figura 2.1, muestra una foto del digestor piloto utilizado, mientras que la figura 2.2, recoge un esquema del montaje experimental con todos los componentes anteriormente descritos.

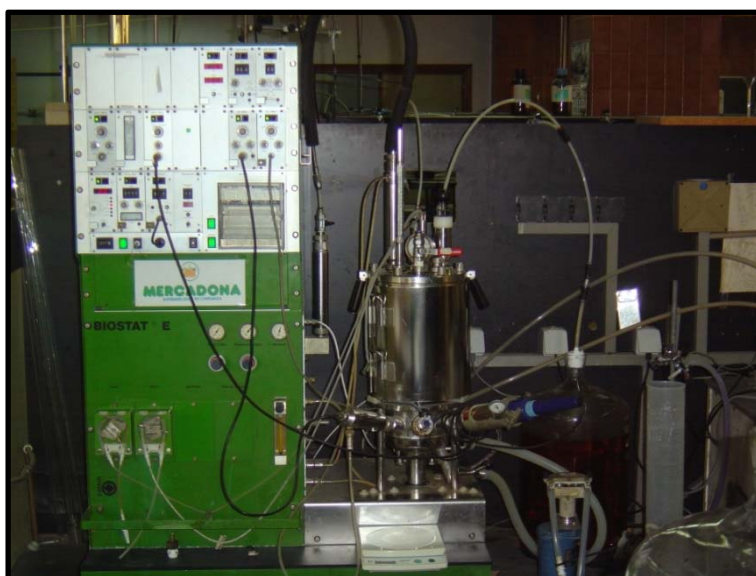


Figura 2.1. Instalación experimental para la producción de biogás

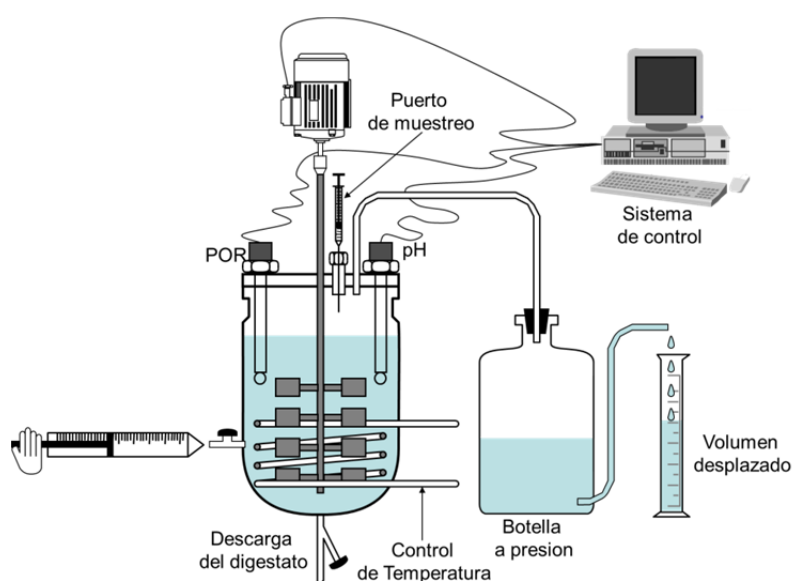


Figura 2.2. Esquema del sistema utilizado en la producción de biogás

2.2. Arranque del digestor con lodo digerido (inóculo)

El inóculo (lodo digerido) procede de un digestor anaerobio de la EDAR de Guadalhorce (Málaga), que tiene una capacidad de tratamiento de $165.000 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ de aguas residuales. Una vez recogido el lodo, se procede inmediatamente a su carga al digestor mediante una bomba peristáltica, que previamente ha sido purgado con un flujo de N_2 durante 30 minutos. Después de la carga con 5 L de lodo digerido, se retira el flujo de N_2 , se fijan las condiciones de temperatura y agitación y se conecta el sistema de recuperación de biogás, monitorizando continuamente los valores de pH y de potencial redox. El reactor se mantiene sin alimentación durante 72 horas para que las bacterias recuperen su actividad biológica, ya que durante el proceso de recogida y llenado del recipiente puede haber trazas de oxígeno que inhiben en parte dicha actividad.

Una vez finalizados los experimentos, se descarga el reactor, desconectando el sistema de recuperación de biogás y manteniendo la agitación para evitar la decantación de lodo. Luego se limpia con agua y se desinfecta con lejía.

2.3. Métodos analíticos

2.3.1. Análisis de composición de biogás

La concentración de metano y dióxido de carbono en el biogás se analizan con un cromatógrafo de gases (Perkin-Elmer Autosystem) dotado de un detector de conductividad térmica (TCD). La columna utilizada es una columna de tipo Supelco (15 ft x 1/8"; 60/80 carboxen 1000). El gas portador utilizado es el helio con un caudal de 30 ml min^{-1} . Las temperaturas del horno, el inyector y el detector se establecen en 180, 180, 220 °C, respectivamente.

La inyección de 1 mL de muestra proporciona un cromatograma completo después 10 minutos, en el que la concentración de las muestras se determina por un patrón externo consistente en una mezcla de CO_2 y CH_4 . Un cromatograma típico se muestra en la figura 2.3, donde los tres picos se corresponden al vapor de agua, metano y dióxido de carbono en orden creciente de los tiempos de retención.

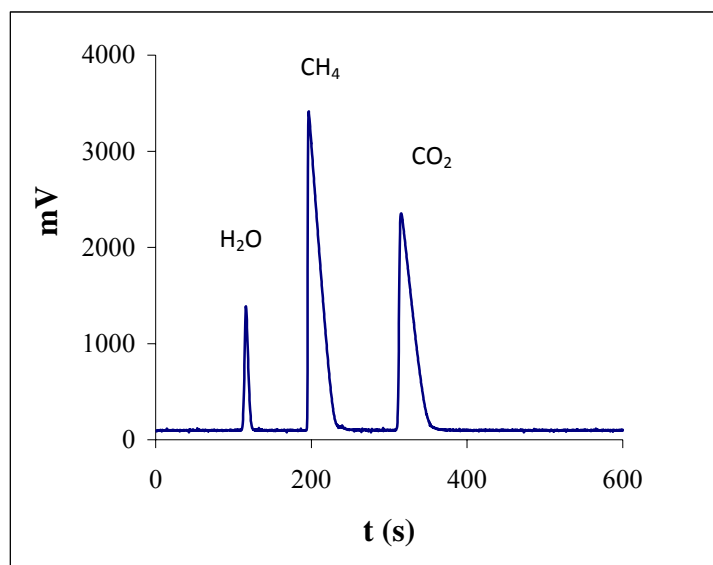


Figura 2.3. Cromatograma de una muestra de biogás producido

2.3.2. Determinación de los Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV)

La determinación del contenido de sólidos totales (ST) y de sólidos volátiles se realizó, según el método normalizado 2540G (Apha et al., 1999). Los sólidos totales (ST) corresponden a la materia residual obtenida tras una etapa de secado a 105 ° C. Para ello, después de la homogeneización, el residuo se introduce en un crisol previamente secado y tarado. Posteriormente, el conjunto se seca en una estufa a 105°C durante 24 horas, y luego de enfriarlo en un desecador, se pesa para obtener los ST. La misma muestra utilizada permite determinar los SV, mediante una calcinación en el horno a 550°C durante dos horas. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar y se pesa para obtener el peso de las cenizas. Así, el contenido en sólidos volátiles se determina por diferencia entre el residuo seco y las cenizas. Por lo tanto, el porcentaje de sólidos totales (ST) y el de sólidos volátiles (SV) se calcula a partir de:

$$ST(\%) = \frac{\text{Peso}_{105^{\circ}\text{C}} - \text{Peso}_{\text{crisol}}}{\text{Peso}_{\text{muestra}}} \times 100$$

$$SV(\%) = \frac{\text{Peso}_{105^{\circ}\text{C}} - \text{Peso}_{550^{\circ}\text{C}}}{\text{Peso}_{\text{muestra}}} \times 100$$

Por su parte, el porcentaje de eliminación de SV, se obtiene de:

$$\text{Eliminación de SV} = \frac{SV \text{ entrada} - SV \text{ digestato}}{SV \text{ entrada}} \times 100$$

2.3.3. Determinación de la alcalinidad

La determinación de la alcalinidad se realiza adaptando el Método 2320-B (Apha et al., 1999) siguiendo el procedimiento de valoración de Astals et al. (2012). Para ello, se toma un volumen de muestra de 100 mL al que se añade lentamente una solución de ácido sulfúrico (0.1N), hasta alcanzar un valor de pH de 5,75 que corresponde a la alcalinidad parcial (AP) que se asocia a la presencia de bicarbonatos. La valoración se continúa hasta un valor de pH 4.3, que determina la alcalinidad total (AT). De esta forma, La alcalinidad intermedia (AI) se obtiene a partir de la valoración entre pH 5,75 a 4,3, y que equivale a la alcalinidad de los ácidos grasos volátiles. La medida de la alcalinidad parcial y total se obtiene a partir de:

$$AP(\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = \frac{V_{5,75} \times N \times 50 \times 1000}{V}$$

$$AT(\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}) = \frac{V_{4,3} \times N \times 50 \times 1000}{V}$$

Siendo $V_{5,75}$ y $V_{4,3}$ el volumen gastado de H_2SO_4 en la valoración (mL) para alcanzar los valores de pH 5,75 y 4,3, respectivamente, N la normalidad del ácido sulfúrico ($\approx 0,1\text{N}$), 50 el peso equivalente del CaCO_3 y V el volumen de muestra utilizado, mL.

2.3.4. Determinación de nitrógeno amoniacal

Para determinar el nitrógeno amoniacal en las muestras, se ha utilizado el método 4500C (Apha et al., 1999). El análisis se realiza sobre la fracción soluble, obtenida por la centrifugación a 3650 g durante 20 min y posterior filtración mediante filtro de fibra de vidrio de 0,45 μm . por otra parte, para la preparación de los patrones de amonio utilizados (0,025-0.25 de N-NH_4^+ , (mg)), se utiliza cloruro amónico y se añade una gota del estabilizador de EDTA, junto con 2 mL del reactivo de Nessler. Después de la agitación de la mezcla, se deja reposar, como mínimo, 10 minutos y se mide su absorbancia a una longitud de onda de 425 nm mediante un espectrofotómetro Hach DR/2010. Para la determinación de nitrógeno amoniacal en las muestras, se sigue el mismo protocolo experimental descrito antes para los patrones de amonio.

2.3.5. Demanda química de oxígeno total y soluble ($\text{DQO}_{\text{total}}$ y $\text{DQO}_{\text{soluble}}$)

La demanda química de oxígeno total y soluble se utiliza como una medida del oxígeno necesario para la oxidación química de la muestra. Se basa en la oxidación de la materia orgánica por un exceso de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) mediante su digestión

durante 2h a 150° C, midiendo la DQO mediante un espectrofotómetro Hach DR/2010, previamente calibrado.

Para análisis de las muestras (2 mL) se utilizan tubos cerrados en los que se introduce volumen de reactivo medido previamente, de forma que es posible conseguir un intervalo de medida entre 0 a 1500 mg_{DQO}.L⁻¹. La elevada DQO de las muestras, hace necesario la dilución de las mismas, para situarlas en el intervalo de concentración.

Por su parte para la determinación de la DQO_{soluble} el procedimiento es el mismo que para la DQO_{total}, si bien en este caso es necesario centrifugación previa de la muestra a 3650 g durante 10 min y la filtración con filtro de fibra de vidrio de 0.45 µm.

2.3.6. Análisis elemental (C, H, N, O, S)

El análisis elemental cuantitativo de las muestras, proporciona el contenido de C, H, N, S y O medido en porcentaje en peso. Dicho análisis se efectuó mediante un analizador elemental Perkin-Elmer 2400 del Servicio Central de Apoyo a la investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga

La técnica de análisis elemental de C, H, N, S está basada en la combustión completa de la muestra, en condiciones óptimas (950 a 1300 °C y atmósfera de oxígeno puro), para convertir los elementos antes mencionados en gases simples (anhídrido carbónico, nitrógeno, agua y anhídrido sulfuroso) que son separados mediante el empleo una columna cromatográfica, y analizados mediante infrarrojo. Dicha técnica permite obtener el contenido porcentual de cada elemento en la muestra. En el caso de determinación del oxígeno, la pirolisis de las muestras se efectuará bajo corriente de helio e hidrógeno (95: 5) a 1000°C.

2.3.7. Cromatografía iónica

Para la determinación de aniones y cationes, se usa un cromatógrafo iónico de tipo metrohm 883 Basic IC plus del Servicio Central de Apoyo a la investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga.

Antes de su análisis, las muestras se centrifugan a 9000 g durante 15 minutos, filtrando la parte sobrenadante se filtra por un filtro de 0,22 micras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Influencia de la alimentación en la producción de biogás

El objetivo de este estudio fue investigar la digestión anaerobia de los residuos de pera como sustrato modelo, bajo condiciones mesofílicas y explorar la influencia de la carga orgánica volumétrica (COV) así como el modo de alimentación: alimentación en discontinuo y en pseudo-continuo (o continuo) en el comportamiento del digestor, que permitan alcanzar una producción específica óptima de biogás con una concentración de metano alta junto con una máxima capacidad de tratamiento de residuos.

3.1.1. Metodología específica

3.1.1.1. Descripción del sistema de alimentación en continuo

El sistema de alimentación en continuo es de diseño propio y su montaje fue efectuado en nuestro laboratorio. Dicho sistema (figura 3.1) está compuesto de una jeringa, un motor y un regulador de frecuencia para determinar el caudal y la carga orgánica (COV) deseada (la parte líquida de la pera). La jeringa fue calibrada por el líquido de la pera a diferentes valores de frecuencia (figura 3.2). La jeringa se sumerge en un baño a 8 °C para evitar la fermentación del alimento y evitar un cambio en el caudal a causa de la expansión del gas formado dentro de la jeringa. La figura 3.3 recoge un esquema de la instalación así como del procedimiento experimental utilizado.

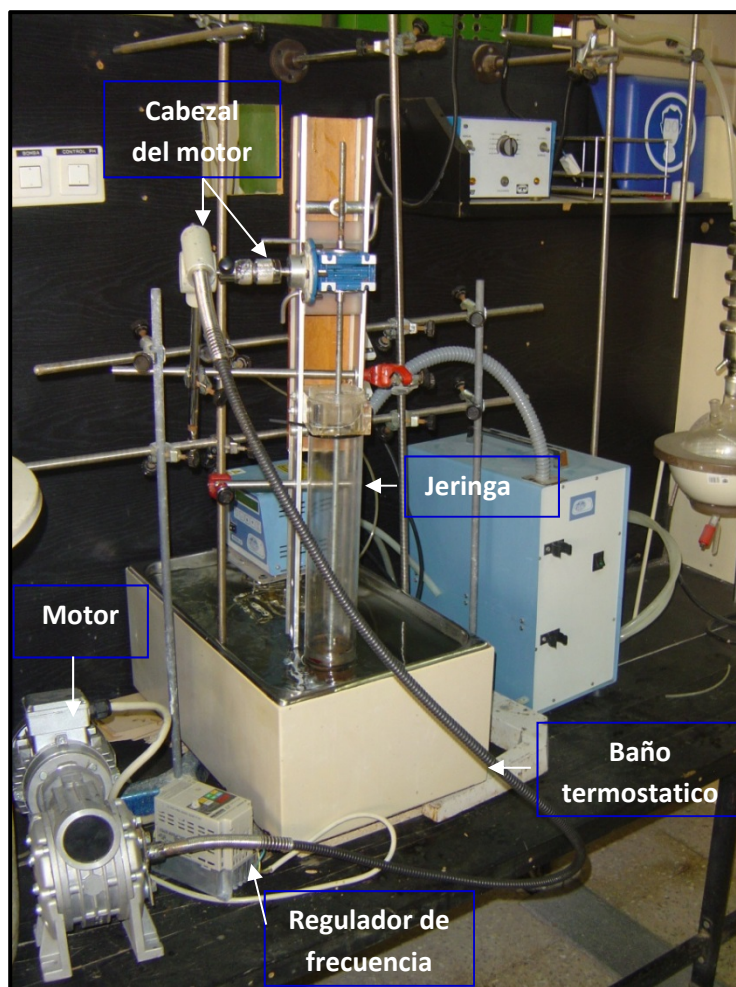
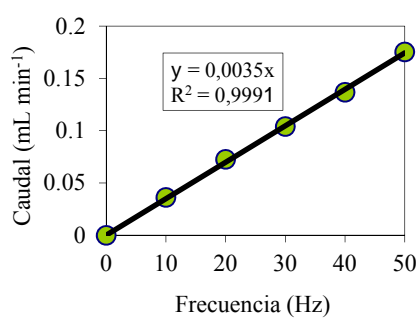
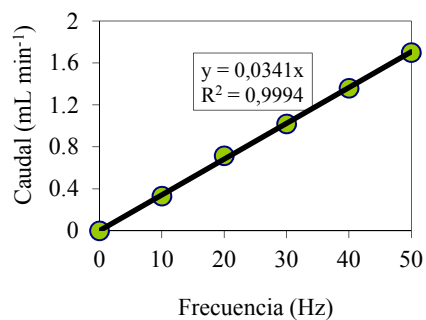


Figure 3.1. Configuración de sistema de alimentación en continuo



(a)



(b)

Figure 3.2. Curva de calibración del sistema de alimentación en continuo (a) velocidad lenta (b) velocidad rápida

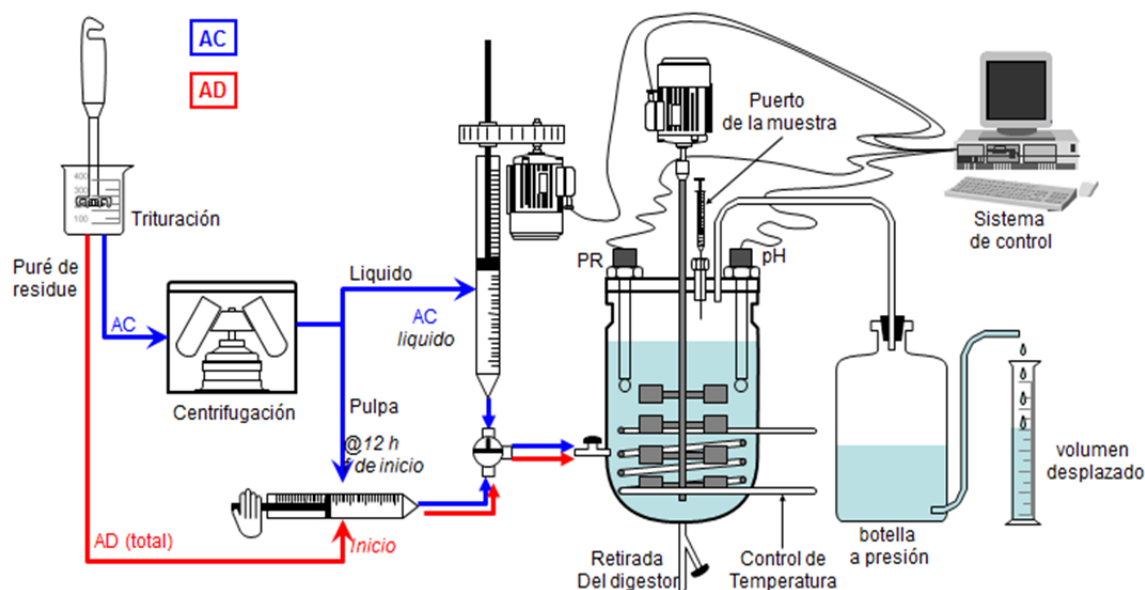


Figura 3.3. Esquema del proceso y el proceso experimental utilizado (AD: alimentación en discontinuo; AC: alimentación en continuo)

3.1.1.2. Inóculo y sustrato

Los residuos de pera se obtuvieron de los desechos de fruta de un supermercado local, mientras que los lodos digeridos (inóculo) procedían de un digestor anaerobio de la EDAR de Guadalhorce (Málaga, España). Las características del inóculo y de los residuos de la pera se presentan en la parte de resultados y discusión.

3.1.1.3. Procesado del residuo

Inicialmente el residuo de la pera se corta en trozos pequeños antes de ser triturado durante 5 minutos con una batidora para reducir el tamaño de partículas. Para cada serie experimental, se utiliza un nuevo lodo digerido (inóculo). La alimentación de residuos de pera se comienza a introducir en el digestor después de 72 h como se mencionó anteriormente (capítulo 2), comenzando por la carga orgánica (COV) más baja. Después de transcurridas 24 h, en las que se registran los parámetros de operación, el digestor se descarga parcialmente, procediéndose luego a una nueva carga. Todos los ensayos se repiten tres veces. Después de tres días consecutivos trabajando con la misma carga, se pospone un día sin alimentación antes de aumentar (COV) a un valor superior. Este procedimiento de aumento (COV) etapa por etapa se repite hasta que la carga orgánica COV alcance un valor para que el proceso biológico se convierta inestable o se detenga.

Tanto en las series de alimentación en discontinuo (AD) como en continuo (AC), el proceso de "descarga/carga" incluye la extracción de un volumen del digestato del digestor igual al volumen de residuo de pera alimentado con el fin de mantener el volumen total del digestor constante durante todos los ensayos. En caso de la alimentación en discontinuo, el residuo de pera se inyecta en el digestor en un solo impulso, al comienzo de las 24 h, con la ayuda de una jeringa de 100 ml (figura 3.4). En cuanto a la alimentación en continuo (AC), el puré de pera se centrifuga (centrífuga marca SIGMA 2-6) con una aceleración de 3650 g a temperatura ambiente. Para determinar el tiempo de centrifugación necesario, se efectuaron ensayos para determinar el volumen de líquido obtenido en función del mismo. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 3.6. La condición óptima de centrifugación se establece en 3650 g durante 10 minutos. En la figura 3.5 se muestra la separación de la fracción de líquido y de la pulpa, que son aproximadamente del 50% (p/p). El líquido y la pulpa separados se conservan a 4°C para su uso durante los 24 h.

Antes de empezar cada ensayo con alimentación continua, la jeringa de motor se rellena con la parte líquida para la alimentación del digestor durante 12 h a caudal fijo dependiendo de la carga orgánica deseada (COV). En cuanto a la pulpa, se inyecta inmediatamente en el digestor en un solo impulso con la ayuda de una jeringa de 100 ml, después de desconectar el sistema de alimentación de la parte líquida.



Figura 3.4. Jeringa usada para la alimentación en discontinuo



Figura 3.5. Separación S-L después de la centrifugación

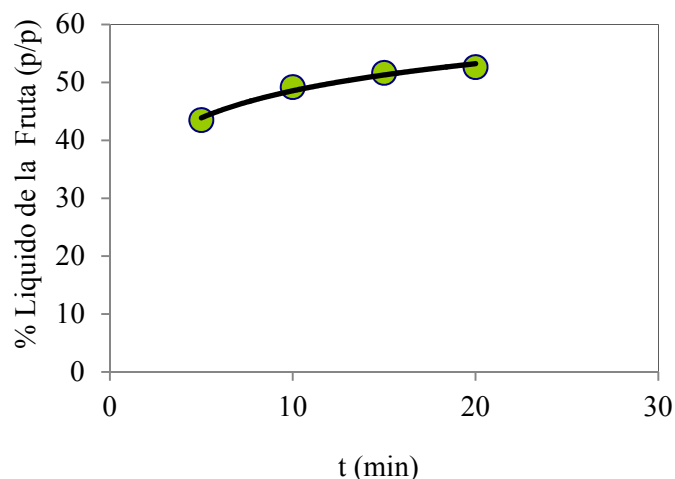


Figura 3.6. Influencia del tiempo de centrifugación en la separación de la fracción S-L

3.1.2. Características del inóculo y de las diferentes partes de residuo de pera

La caracterización físicoquímica del lodo de depuradora digerido (inóculo) y las diferentes partes de residuo de la pera, es una etapa esencial para evaluar los resultados del proceso de la digestión anaerobia. Para ello, se utilizan los protocolos descritos en el capítulo 2 "Procedimiento experimental".

Las principales características del inóculo y de los diferentes partes del residuo de pera utilizados en este estudio, se presentan en la tabla 3.1. Como se puede observar, los valores en sólidos totales y los sólidos volátiles de la fracción líquida de residuo de pera son inferiores que los de la pulpa, si bien las diferencias no son muy grandes. Del mismo modo, la composición química y los valores de pH tanto del puré de pera como de la fracción líquida y de la pulpa son relativamente semejantes. Por lo tanto, cabe esperar que el rendimiento en biogás para los diferentes partes de residuo de la pera, sería bastante parecido.

En cuanto al inóculo, se puede constatar que la diferencia principal con respecto al residuo de pera, es la concentración de N que es unas 10 veces más grande para el lodo digerido. También se observa una diferencia significativa en cuanto a ST, SV y el valor de pH. En este sentido, el valor de pH de lodo digerido es de alrededor de 7,3, mucho más elevado que el valor de pH de todas las partes de residuo de la pera que son más ácidos con un valor promedio de 4,5, mientras que el contenido, tanto en SV como ST, es menor en el inóculo.

Respecto a la presencia de cationes y aniones, la tabla 3.2 muestra la concentración de ambos en la fracción soluble del inóculo y del residuo de la pera. Se puede observar que las concentraciones de cationes Na^+ , Ca^{2+} y NH_4^+ en el inóculo son más elevadas, mientras que las concentraciones de Mg^{2+} y K^+ que son más elevadas en el residuo de pera. Hay que tener en cuenta que la presencia de iones (Na, K, Mg, Ca) en el medio, es necesaria para el crecimiento microbiano y, por lo tanto, las concentraciones moderadas estimulan dicho crecimiento. Sin embargo las cantidades excesivas pueden retrasar el crecimiento mientras que las concentraciones más elevadas, puede producir una inhibición severa o toxicidad. Para el inóculo y el residuo de la pera, las concentraciones de estos iones están en el intervalo adecuado en comparación con los datos presentados en la bibliografía (Appels et al., 2008; Chen et al., 2008).

Tabla 3.1, Características del inóculo y de los diferentes partes de los residuos de pera,

<i>Parámetros</i>	<i>inóculo</i>	<i>Pera (Puré)</i>	<i>Fracción líquida</i>	<i>Pulpa</i>
C (%)	32 ± 1	44,8 ± 0,2	44,1 ± 0,3	46,8 ± 0,1
H (%)	4,56 ± 0,16	5,87 ± 0,06	5,60 ± 0,08	5,49 ± 0,4
N (%)	4,90 ± 0,03	0,35 ± 0,04	0,29 ± 0,02	0,44 ± 0,01
O (%)	26,4 ± 0,1	48,5 ± 0,2	49,7 ± 0,3	46,5 ± 0,1
C/N	6,63	128	152	106
pH	7,30	4,58	4,45	4,51
DQO (g kg ⁻¹)	320 ± 15	1285 ± 40	960 ± 70	1130 ± 30
ST (%)	1,97	17,8	16,66	22,24
SV (%)	1,16	15,6	14,4	21,4
SV/ST	0,59	0,88	0,86	0,96

Tabla 3.2. Análisis de aniones y cationes en el inóculo y en los residuos de pera.

<i>Parámetros</i>		<i>Inóculo</i>	<i>Residuo de la pera</i>
<i>Anión(mg L⁻¹)</i>	Cl^-	520,68	10,45
	NO_3^-	5,86	18,65
	PO_4^{3-}	143,78	147,01
	SO_4^{2-}	8,63	84,04
<i>Cación(mg L⁻¹)</i>	Li^+	-	0,032
	Na^+	213,01	25,41
	NH_4^+	960,08	3,62
	K^+	143,19	1258,74
	Mg^{++}	49,33	63,52
	Ca^{++}	88,85	50,50

3.1.3. Sistema en discontinuo

3.1.3.1. Evolución del valor de pH

El pH es un parámetro importante que informa sobre las actividades de bacterias metanogénicas y acetogénicas, la estabilidad y el buen funcionamiento del proceso y su variación depende de la existencia de distintas especies en solución como (AGV, CO₂, etc.). La digestión anaerobia se desarrolla de manera óptima cerca de la neutralidad. Como se indica en el procedimiento experimental, en modo discontinuo el digestor se carga una vez al día y los ciclos del mismo tipo de carga orgánica se repiten 3 veces. Un ciclo de alimentación abarca el período comprendido entre la inyección de la carga hasta la próxima carga del día siguiente. La figura 3.7 muestra las variaciones del valor medio del pH durante 24 horas con la evolución de carga orgánica (COV). En todos los ensayos de este capítulo, las barras de error presentan el doble de la desviación estándar.

Los valores de pH disminuyen rápidamente poco después de la carga, si bien a las 3 a 4 horas, los valores regresan a niveles normales. Se ha observado que la disminución del valor del pH está relacionada con el aumento de la carga orgánica (COV). Así, para el valor mínimo de COV = 1,5 (g L⁻¹d⁻¹), el valor del pH mínimo es de 6,8 con una disminución de pH de 0,12, mientras que para una COV de 6 (g L⁻¹d⁻¹), se puede observar una disminución de pH que puede alcanzar un mínimo de 6,25 con un descenso de 0,57, circunstancia que sigue apreciándose cuando se alimenta el sistema con una COV de 7,5 (g L⁻¹d⁻¹) para la que se obtiene un valor de pH mínimo de 5,33 y un descenso de pH de 1,21.

El rango óptimo para bacterias metanogénicas oscila entre 6,8 y 7,2 (Ward et al., 2008) y por debajo de pH 6.6, la tasa de crecimiento de las bacterias metanogénicas se reduce de manera considerable (Mosey and Fernandes, 1988). Así, para un valor de COV ≥ 6 (g L⁻¹d⁻¹), el valor del pH se encuentra dentro del rango de pH no adecuado para la digestión anaerobia, indicando que el digestor tiene riesgos elevados de acidificación.

Dado que las frutas contienen alto contenido en carbohidratos y azúcares, sustratos fácilmente degradables por las bacterias acidogénicas, caracterizadas por un rápido crecimiento y una baja sensibilidad a sustancias tóxicas e inhibidoras, existe una producción rápida de ácidos grasos volátiles AGV que disminuyen el valor de pH a un nivel donde los otros microorganismos anaerobios no pueden sobrevivir, en particular, las bacterias metanogénicas. Por lo tanto, los ácidos grasos volátiles AGV son productos intermedios importantes de la etapa de la acidificación, donde un aumento de la COV

implica un aumento rápido de la concentración de AGV con la consiguiente disminución del pH durante la digestión anaerobia, lo que determina una inhibición de las bacterias metanogénicas y por tanto fracaso del proceso.

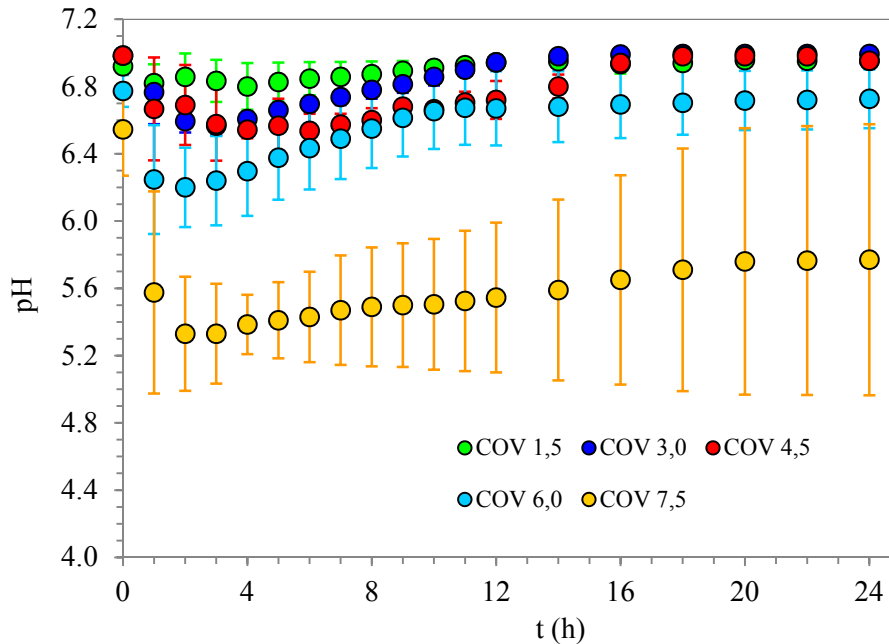


Figura 3.7. Evolución de los valores de pH en modo discontinuo a diferentes COV

3.1.3.2. Evolución de la producción de biogás

El volumen de biogás y su concentración son parámetros importantes para la monitorización y el control del proceso de la digestión anaerobia. La figura 3.8 representa la evolución del volumen medio de biogás producido durante 24 h a distintas COV alimentadas, comprendidas entre 1,5-7,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$). Todas las curvas son similares y tienen una forma *monofásica*. En dicha figura se puede observar que entre valores de COV de 1,5-4,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), al duplicar la COV se produce una duplicación del volumen medio total, por lo que puede deducirse que los volúmenes medios totales se correlacionan positivamente con la COV, de lo que se deduce que el sistema es estable y no hay inhibición.

Sin embargo, la correlación entre los volúmenes medios totales y los distintos COV se altera después de una carga de COV de 6 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), pudiéndose observar que el volumen medio total equivale al de la carga orgánica de 4,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$). Igualmente, se observa una diferencia importante cuando se aumenta la COV a 7,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), en la que la producción de biogás muestra una fuerte disminución, comparable con el valor obtenido para COV de 3 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$).

La combinación de los datos de pH y de los de la producción de biogás, permite concluir que, a los valores de $COV \geq 6$ ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), la concentración de AGV sobrepasa la capacidad tampón del sistema anaerobio e induce a una disminución del valor de pH a un valor inferior de 6,5, lo que es tóxico para las bacterias metanogénicas (Liu et al., 2012) lo que provoca una disminución de la producción de biogás y el fracaso de la funcionalidad del digestor.

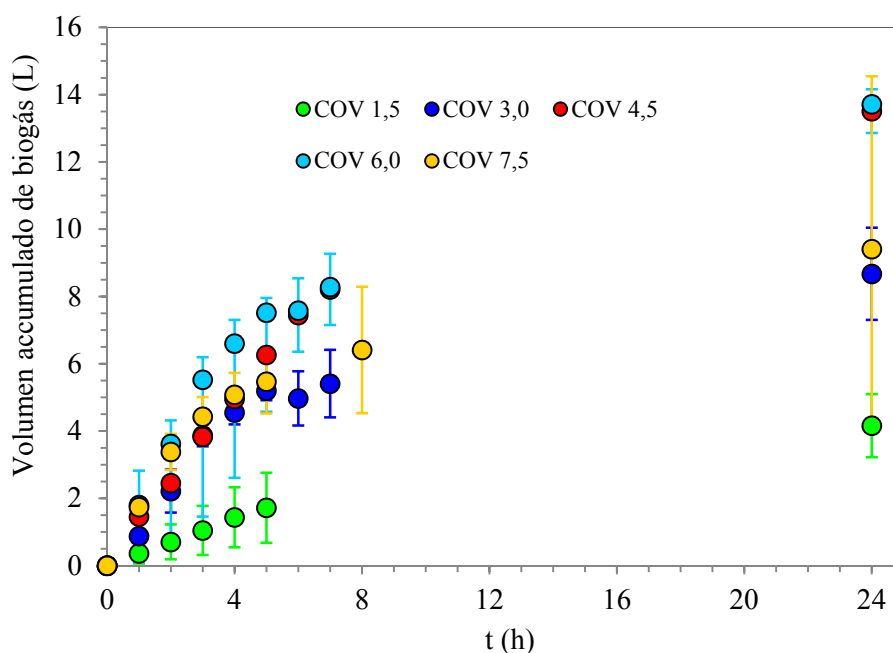


Figura 3.8. Evolución del volumen acumulado de biogás en modo discontinuo a diferentes COV

3.1.3.3. Evolución de la tasa de producción de biogás (TPB)

Las variaciones de la tasa de producción de biogás (TPB), (es un parámetro que expresa el volumen de biogás producido por el volumen del digestor utilizado y en función de tiempo) durante 24h para los diferentes valores de la COV se representan en la figura 3.9. Las variaciones de TPB son similares a los diferentes valores de la COV. Un punto máximo se observa justo después de 1-3 horas de la carga del residuo de pera, pero disminuye de manera gradual en el período de 24h. Otras observaciones revelan que las tasas de producción de biogás iniciales son proporcionales a COV alimentado en el intervalo de 1,5-6 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$). Para una COV de 7,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), la variación de la tasa de producción de biogás es similar a los demás COV alimentados y el punto máximo de producción es comparable al obtenido para un COV de 6 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), pero con una fuerte disminución de la tasa de producción de biogás con la carga orgánica máxima ensayada,

COV=7,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$). Por otra parte, en ninguna de las COV alimentadas la tasa de producción es constante durante el tiempo.

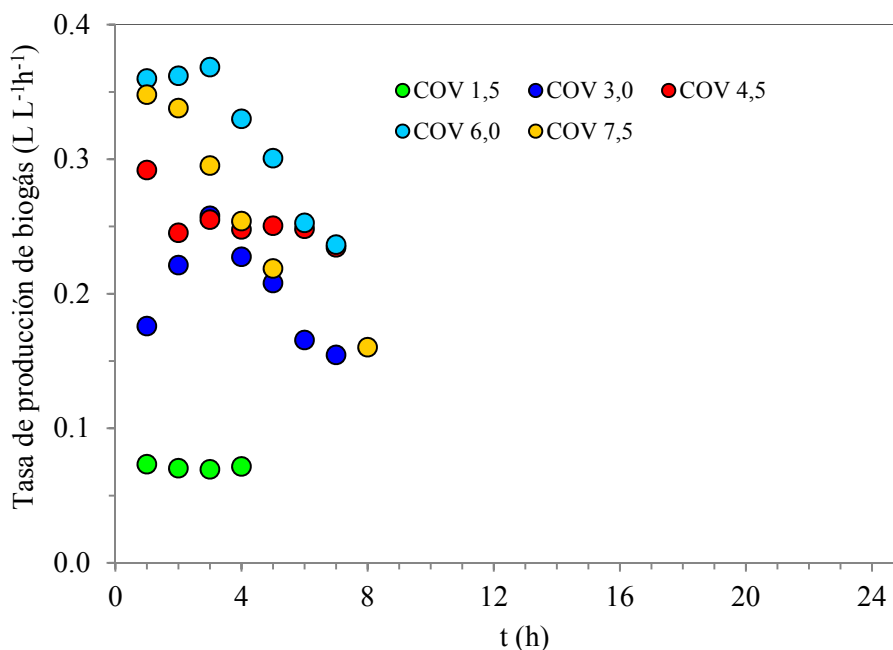


Figura 3.9. Evolución de la tasa de producción de biogás en modo discontinuo a diferentes COV

3.1.3.4. Evolución de la concentración de metano

El objetivo principal de la digestión anaerobia es la estabilización del lodo y la producción de metano, en el que la concentración de este debe ser lo máxima posible. La concentración media del metano obtenido durante 24 horas por diferentes COV se representa en la figura 3.10, en la que se observa que la disminución de la concentración de metano se produce en el momento de la carga, si bien, después de 6 horas, la concentración de metano comienza a volver a un nivel algo por debajo de los valores iniciales.

Al comienzo del ciclo de alimentación, el CO_2 se produce de la acidificación de los compuestos orgánicos y el incremento de acetato en el medio se consume por la metanogénesis acetoclástica, que es responsable de la formación de metano a partir del acetato y que es realizado por las bacterias acetoclásticas. A continuación, la metanogénesis hidrogenotrófica realizado por las bacterias hidrogenotróficas produce metano a partir de CO_2 y H_2 . Por lo que se consume CO_2 y se recupera la concentración de CH_4 (Liu et al., 2012; Rittmann and McCarty, 2001). El consumo de CO_2 y H_2 permite el mantenimiento del equilibrio de pH.

La concentración media de metano es de 49,2%, 42,5%, 41,4%, 38,7% y 29,4% por las valores de COV de 1,5, 3, 4,5, 6, 7,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), respectivamente. Puede verse como a medida que aumenta la COV, la concentración final de metano se reduce lo que implica una disminución de la calidad de biogás producido.

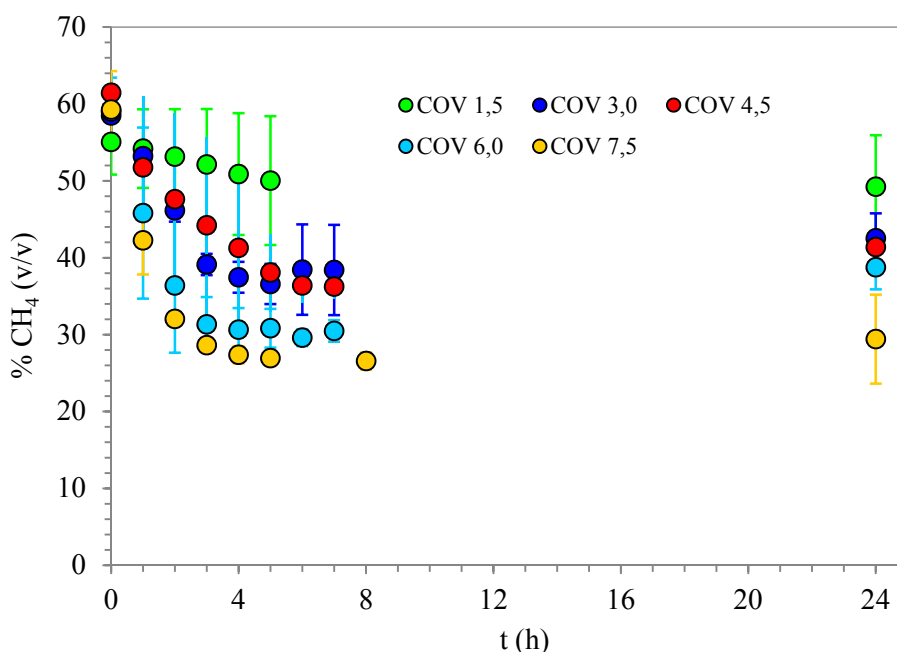


Figura 3.10. Evolución de la concentración de metano en modo discontinuo a diferentes COV

3.1.3.5. Evolución del potencial redox

El potencial redox (PR) es un indicador de la capacidad de las moléculas de liberar o a ganar electrones (oxidación o reducción) en las aguas residuales. La figura 3.11 muestra las variaciones de potencial redox durante 24h a diferentes COV. Se puede constatar que los valores de PR se sitúan en un intervalo de -350 a -425 mV, a excepción de COV = 7,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), donde el valor de PR final es de -320 ± 48 mV.

La fermentación metánica puede comenzar a valores inferiores a -200 mV. Sin embargo, en un cultivo mixto de organismos de fermentación en un digestor anaeróbico, la fermentación metánica, o el crecimiento de las bacterias responsables, no se produce mientras el PR es superior a -300 mV. Esto se debe a la incapacidad de las bacterias metanogénicas de competir con éxito con otros organismos de fermentación a valores superiores a -300 mV (Gerardi, 2003).

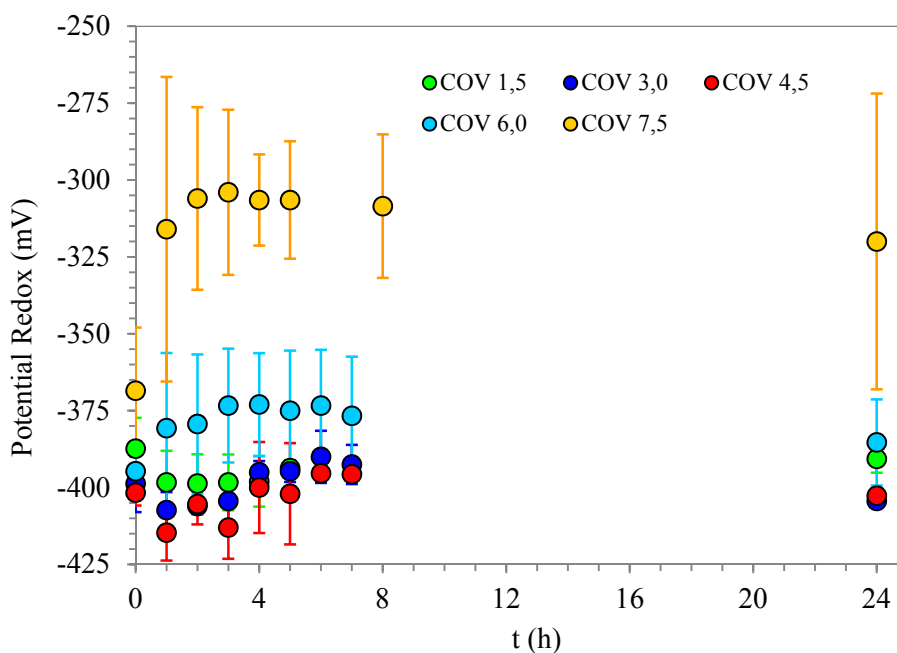


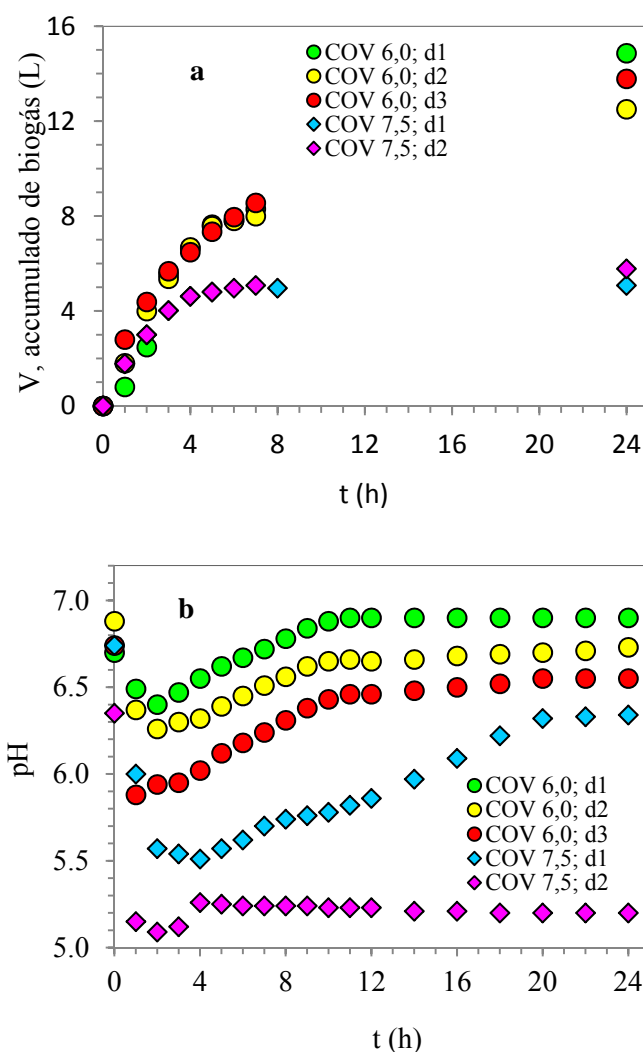
Figura 3.11. Evolución de potencial redox de metano en modo discontinuo a diferentes COV

3.1.3.6. Detalles de la evolución diaria de las COV de 6 y 7,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$)

Con el objetivo de explicar los resultados de inhibición anteriores, en la figura 3.12 se representan los resultados detallados de la evolución diaria de diferentes parámetros de las COV de 6 y 7,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$). Los resultados se presentan para el volumen acumulado de biogás, el pH, la concentración de CH_4 instantánea, y los valores redox para cada uno de los 3 ensayos consecutivos de alimentación en discontinuo (AD) por la COV = 6 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$) y los dos ensayos de AD para una COV = 7,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), que la máxima permisible antes de que falle el proceso.

Se observa que la diferencia entre los volúmenes acumulados de biogás es muy pequeña para una COV = 6 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), pero para COV = 7,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), se puede apreciar una importante reducción de volumen acumulado de biogás. Respecto a los valores de pH, se puede ver que aunque el valor medio de pH tiene como valor mínimo 6,2 (Figura 3.7), los valores de pH durante tres días consecutivos son 6,4 para el primer día, 6,26 para el segundo día y 5,88 para el tercer día, siendo la acidificación de las primeras horas cada vez más importante. Esta tendencia se acentúa en los ensayos siguientes, donde la COV es un 25% mayor, dando un valor de pH inferior a 5,5 tras el primer día y 5,0 después del segundo día, valor que condujo al colapso del digestor.

La concentración de CH_4 presenta una evolución similar durante los tres días de los ensayos: el primer día, la concentración de CH_4 es del 22,4%, el segundo día de 20,0% y el tercer día de 16,6%. Para la COV máxima, la concentración mínima del CH_4 es aproximadamente de 15%, y la recuperación es muy lenta. Estos valores indican claramente que la biomasa es cada vez más inestable, y que existe un riesgo de parada del digestor si se carga con una COV superior a 6 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), lo que se ha confirmado durante el segundo día con una COV ($7,5 \text{ (g L}^{-1}\text{d}^{-1})$). Por último, el potencial redox preveía esta evolución, ya que no deja de aumentar día a día.



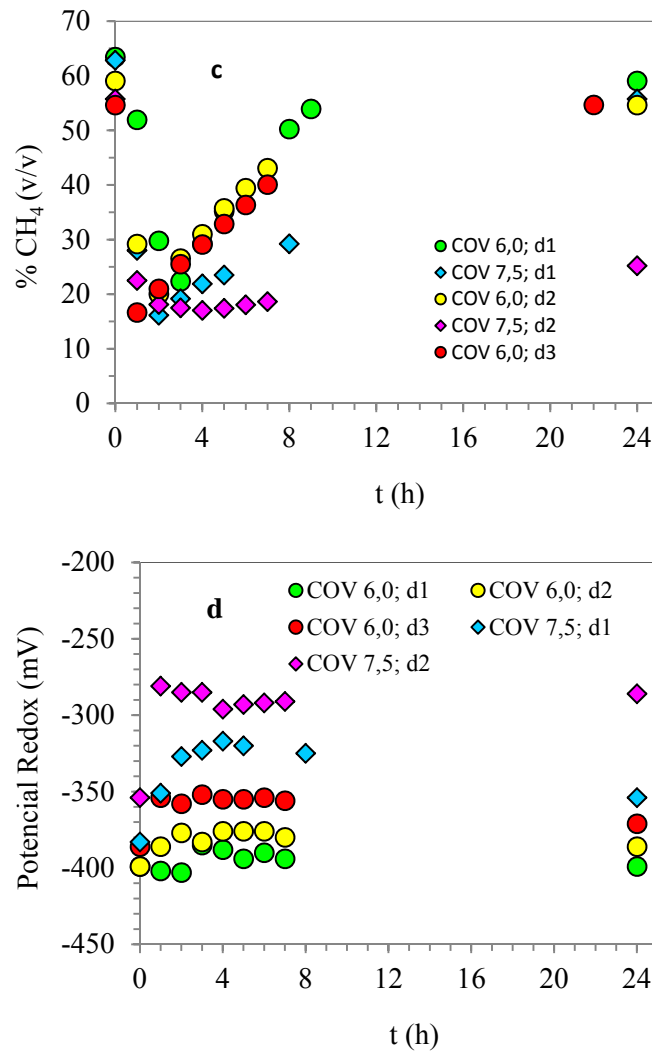


Figura 3.12. Evolución de biogás acumulado (a), de pH (b), de la concentración de CH_4 (c) y del potencial redox (d) para COV de 6,0 y 7,5 ($\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$)

3.1.4. Sistema en continuo

Como se ha indicado en el procedimiento experimental, en modo continuo el digestor se alimenta durante 12 h con la fracción líquida para después inyectar la pulpa en un solo impulso. Los ciclos de los ensayos a diferentes cargas orgánicas aplicadas se repiten 3 veces, entendiendo por ciclo de una carga el periodo que abarca desde el momento de la carga hasta la próxima carga del día siguiente. Antes de abordar los resultados del estudio de la digestión anaeróbica en continuo, se compara el comportamiento de la digestión anaeróbica de la fracción líquida y de la pulpa por separado para después estudiar la digestión anaerobia del conjunto en modo continuo.

3.1.4.1. Comparación entre la pulpa y la fracción líquida

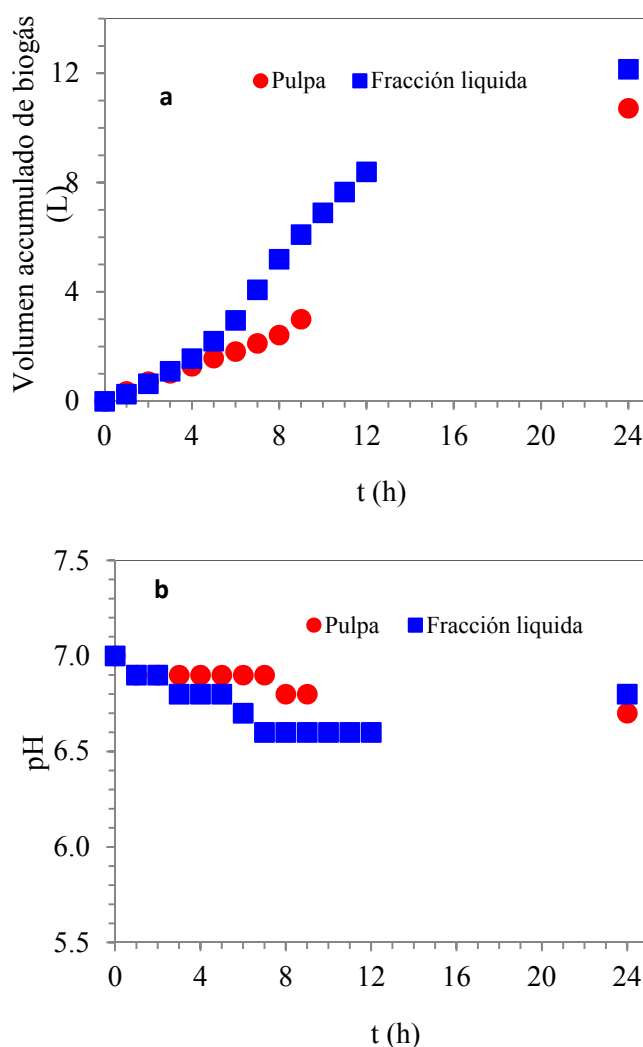
El comportamiento de la digestión anaerobia de la fracción líquida y de la pulpa se puede observar en la figura 3.13, donde se presentan los resultados para el volumen acumulado, el pH, la concentración de CH₄, y los valores de potencial redox para cada uno de ellos. El valor de COV elegido es de 4,5 (g L⁻¹d⁻¹), un valor de COV con una gran estabilidad y producción de biogás observada en los resultados de la parte de sistema en discontinuo.

Durante la digestión, se observa que el volumen acumulado tras 24 h es ligeramente más elevado para la fracción líquida en comparación con el obtenido en el caso de la pulpa (12,5 L vs 10,72 L), que presenta también una mayor velocidad de producción. Para la curva de variación de pH, se puede observar que los dos partes del residuo de pera siguen el mismo comportamiento, observándose una disminución gradual del pH hasta alcanzar, tras 6 h de operación, un mínimo de 6,8 y 6,6 para la pulpa y la fracción líquida, respectivamente, valores que tras 24 h de operación prácticamente son los mismos. Esta diferencia entre los valores de pH se debe probablemente a la mayor y más rápida producción de AGV en el caso de la fracción líquida, hecho que no sucede con la pulpa, que presenta una disminución más suave, circunstancia lógica, dada la estructura fibrosa de la misma que implica una hidrólisis más lenta y por lo tanto una generación de AGV menos rápida.

Esto se puede explicar por el contenido de azúcares (54% fructosa, 18% de sorbitol, y sólo el 15% de sacarosa y 13% glucosa) y fibra dietética en la pera (15-28 g/kg pera) (Colaric et al., 2007). Además, la materia orgánica presenta compuestos fácilmente biodegradables (carbohidratos, lípidos y proteínas) y compuestos poco biodegradables

(fibra, ácido húmico y fúlvico). Por su parte, el contenido en lignina influye de forma importante en la eficacia de la hidrólisis enzimática (Batstone et al., 2002).

Por su parte, la concentración de CH_4 presenta una evolución diferente para la fracción líquida en comparación con la pulpa durante las 24 horas del experimento. Para la fracción líquida, se observa una disminución proporcional con el tiempo de alimentación y la concentración final del CH_4 es aproximadamente de 42%. Para la pulpa, la disminución de la concentración del metano es lenta y alcanza un valor final del 48 %. La combinación de los resultados de volumen acumulado, el pH, y concentración de CH_4 acumulado indica que la degradación de la fracción líquida es más rápida que la de la pulpa. Por último, los respectivos valores de potencial redox se sitúan entre -350mV y -400 mV, valores que se encuentran en el intervalo adecuado para la digestión anaerobia y para el crecimiento de las bacterias metanogénicas.



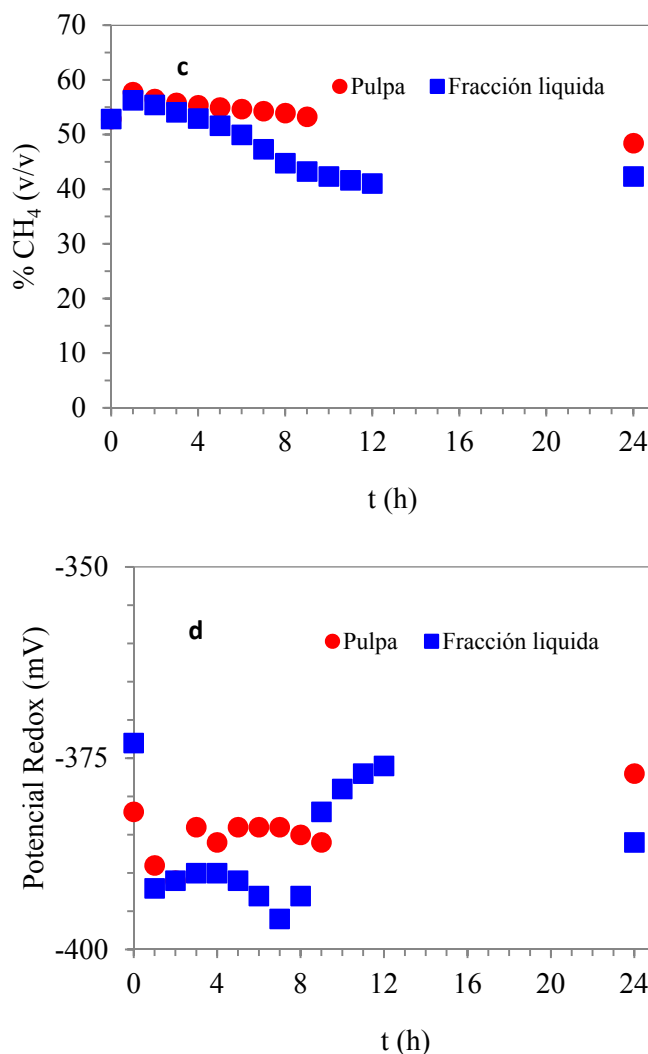


Figure 3.13. Comparación entre la fracción líquida et la pulpa a $COV = 4.5 \text{ (g L}^{-1} \text{d}^{-1})$
 a: volumen de biogás acumulado. b: valor de pH. c: concentración instantánea de CH_4 ,
 d: potencial redox.

3.1.4.2. Evolución de los valores de pH

La figura 3.14 representa la variación del pH medio durante 24 horas a diferentes cargas orgánicas utilizadas, 1,5-12 (g L⁻¹ d⁻¹). Se observa que para COV entre 1,5-6 (g L⁻¹ d⁻¹) el pH se sitúa entre 7 y 7,3 y disminuye ligeramente, para luego recuperar los valores iniciales. Para los casos de COV entre 7,5-10,5 (g L⁻¹ d⁻¹), se puede observar una disminución gradual durante las primeras 12 h de alimentación de la fracción líquida, con descensos de 0,29, 0,33, 0,44 para los valores de la COV de 7,5, 9, 10,5 (g L⁻¹ d⁻¹), respectivamente, apreciándose una disminución brusca después de transcurridas 1-2 h de la alimentación de la pulpa (carga en un solo inyección) hasta alcanzar un mínimo. Si bien se produce un descenso de pH, su valor se sitúa en el rango adecuado para las bacterias

metanogénicas, con la excepción, para el caso de la COV = 10,5 (g L⁻¹d⁻¹), el valor final de pH= 6,16 se alcanza con una disminución de 0,44.

Finalmente, cuando se alimenta el sistema con COV de 12 (g L⁻¹d⁻¹) se observa un valor de pH mínimo de 5,12 y un descenso de pH de 0,61 durante 12 horas. Este valor de pH no cambia durante el resto de las 24 horas, circunstancia que indica el bloqueo del proceso de la digestión anaerobia a causa de la alta carga orgánica utilizada el consecuente aumento de la concentración de AGV y que lleva, por lo tanto, a la parada del digestor. Así pues, para favorecer la estabilidad del proceso y, por lo tanto, el buen funcionamiento del digestor, es necesario que la carga COV debe ser inferior a 10,5 (g L⁻¹d⁻¹)

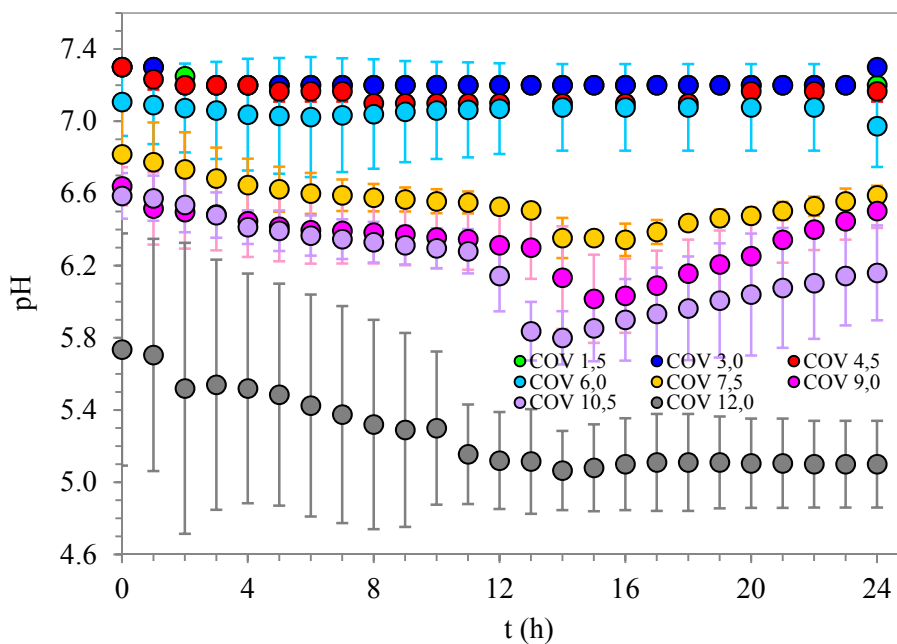


Figure 3.14. Evolución de los valores de pH en modo continuo a diferentes COV

3.1.4.3. Evolución de la producción de biogás

La figura 3.15 representa la evolución de volumen medio de biogás producido durante 24 h a distintas COV alimentadas, 1,5-12 (g L⁻¹d⁻¹). Se puede observar que todas las curvas son relativamente lineales con el tiempo, y se muestran un aumento proporcional con las cargas orgánicas aplicadas. Incluso se puede ver que la producción de biogás es bastante reproducible y estable, hasta que la carga COV se aproxima a un valor máximo, 12 (g L⁻¹d⁻¹). Como se puede observar, el volumen total, para este caso, equivale de forma aproximada a la mitad del volumen producido para COV de 10,5 (g L⁻¹d⁻¹). Lógicamente esta reducción en la producción de biogás es indicativa de la disminución de la actividad de las bacterias metanogénicas y el comienzo de una fuerte inhibición que va a producir un

colapso del proceso biológico. Por otra parte, a este valor máximo de COV, sólo se puede alimentar el sistema durante dos días, ya que cuando se alcanza un valor de pH de $5,1 \pm 0,24$ se interrumpe el proceso de digestión anaerobia en el digestor.

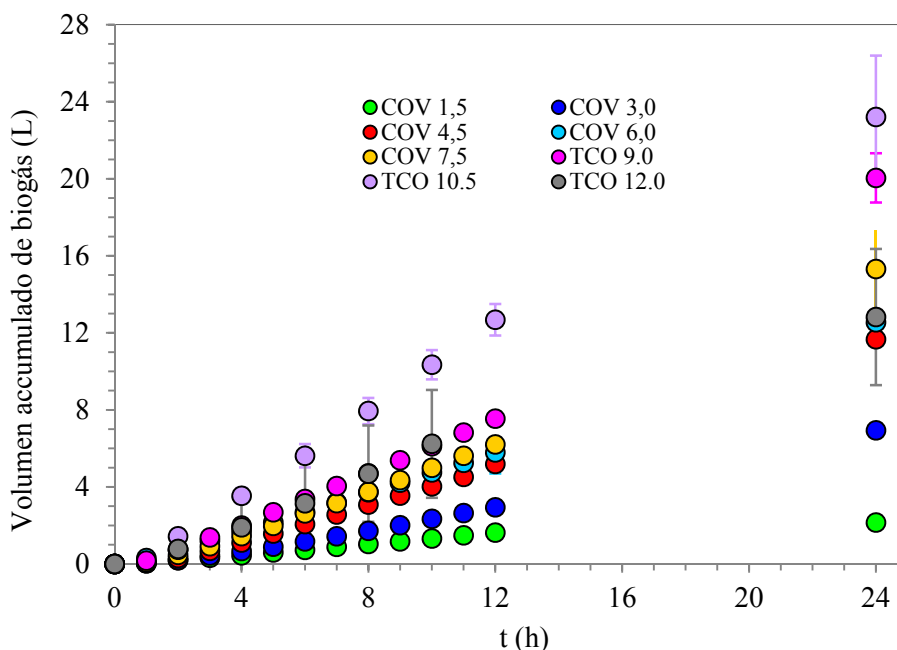


Figure 3.15. Evolución de la producción de biogás en modo continuo a diferentes COV

3.1.4.4. Tasa de producción de biogás (TPB)

La figura 3.16 muestra las variaciones de la tasa de producción de biogás durante los primeros 12 h para el sistema en continuo. Se puede observar que todas las curvas son similares para los diferentes valores de COV y que las tasas TPB aumentan gradualmente durante las primeras horas de alimentación, para después estabilizarse y permanecer casi constantes durante el tiempo del ensayo. Por otra parte, puede verse que las tasas de producción de biogás son proporcionales a las cargas COV alimentadas. En cuanto al caso de COV 12 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), la variación de TPB sigue el mismo comportamiento de las demás cargas COV alimentadas, pero con una reducción de la tasa de producción que se aproxima a la mitad de la de 10,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), lo que vuelve a confirmar la inestabilidad del sistema.

De todo lo indicado, puede concluirse que la tasa de producción de biogás para el caso de utilizar un sistema en continuo presenta una buena estabilidad, lo que supone una gran ventaja desde el punto de vista técnico, al poder incidir sobre la cantidad y la calidad del biogás obtenido.

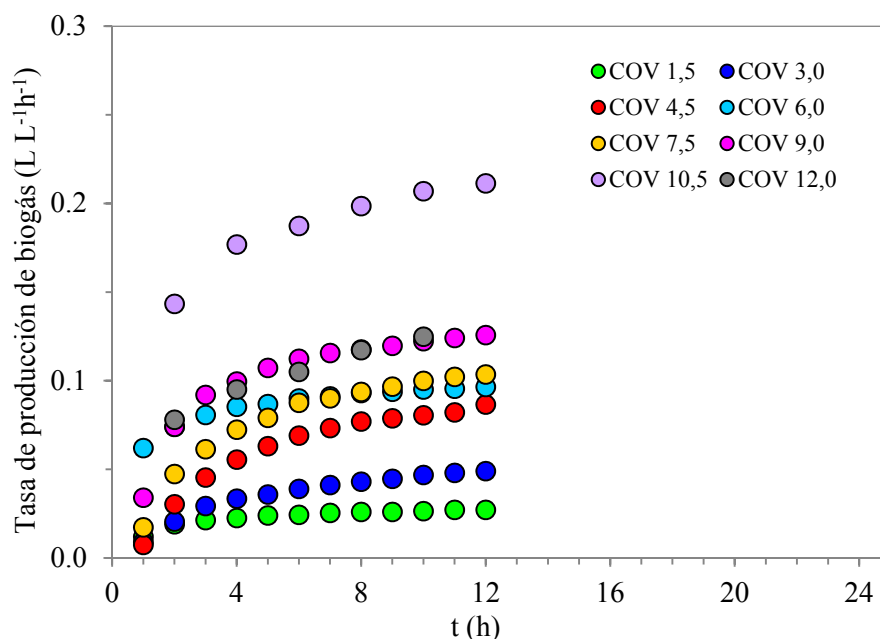


Figure 3.16. Variación de la tasa de producción de biogás en modo continuo a diferentes COV

3.1.4.5. Evolución de la concentración de CH₄

En la figura 3.17 se representa la evolución de la concentración media del metano en biogás durante 24 h a distintas COV alimentadas. Se observa una ligera disminución de la concentración durante el proceso de digestión para COV entre 1,5-10,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), situándose la concentración final del metano entre 50,9-44%, no observándose diferencias significativas de concentración de CH₄ para las cargas consideradas. Sin embargo para una carga COV de 12 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), el valor promedio de la concentración de metano disminuye de manera drástica y alcanza un valor final de 20,4%, volviéndose a confirmar como el valor de pH alcanzado de 5,1 no es aceptable para un correcto funcionamiento del proceso lo que conlleva una disminución de la concentración de CH₄ junto al riesgo de ruptura total del proceso biológico.

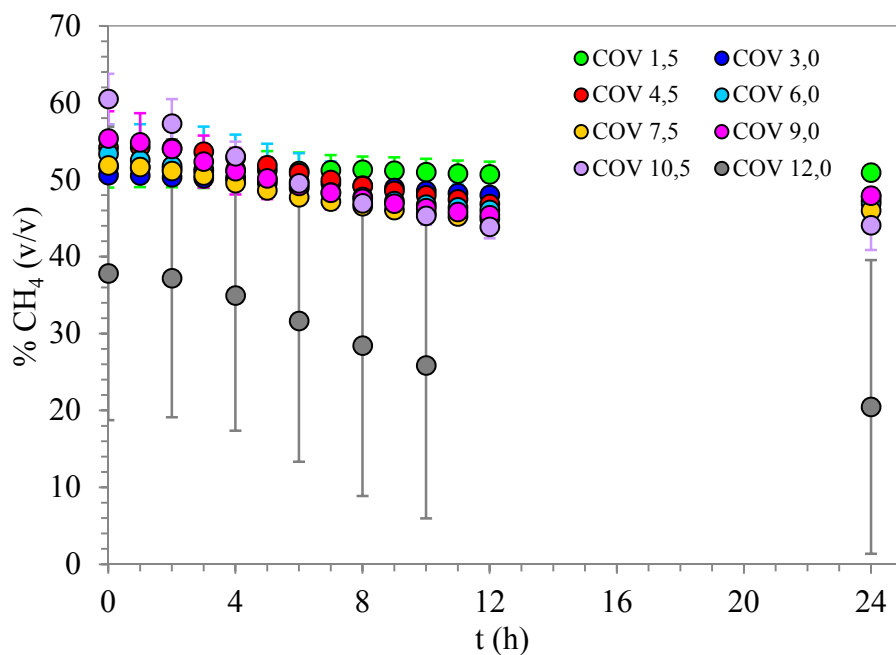


Figure 3.17. Evolución de la concentración de metano en modo continuo a diferentes COV

3.1.4.6. Evolución de potencial redox

En la figura 3.18 se muestra las variaciones del potencial redox en función del tiempo a diferentes COV. Se observa que los valores medios de potencial redox se mantienen entre -350 y -425 mV, intervalo garantiza un entorno altamente reductor necesario para que las bacterias metanogénicas presenten una actividad óptima. Al igual que en los apartados anteriores, la única excepción vuelve a ser la de carga COV máxima (12 (g L⁻¹d⁻¹)), donde los valores de potencial redox son menos reductores llegando a alcanzar un valor final de $-301 \pm 2,8$ mV, en el que la metanogénesis resulta impedida.

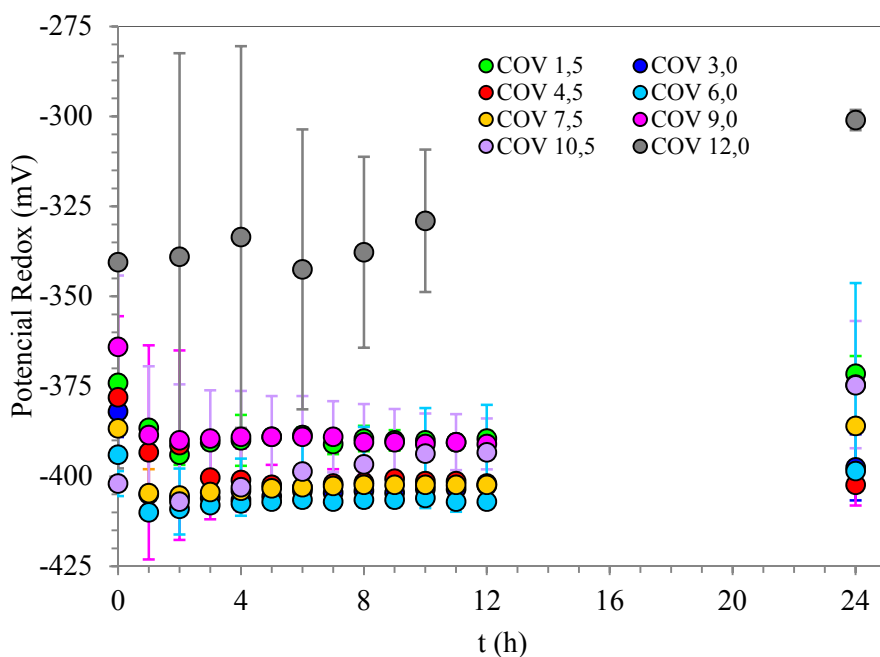


Figure 3.18. Evolución del potencial redox en modo continuo a diferentes COV

3.1.4.7. Detalles de la evolución diaria para las COV de 10,5 y 12,0 g L⁻¹ d⁻¹

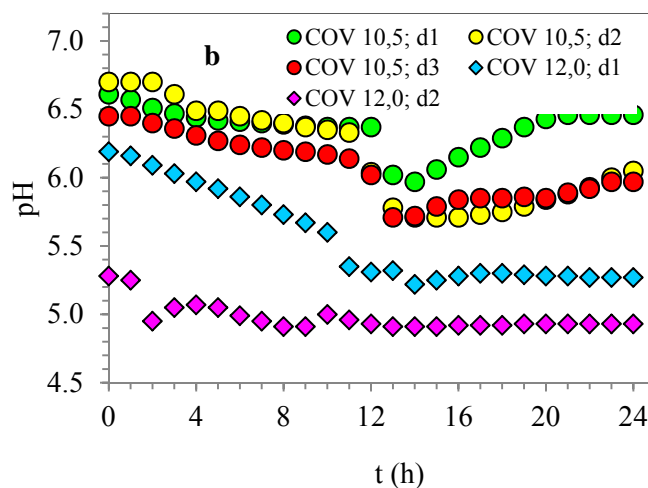
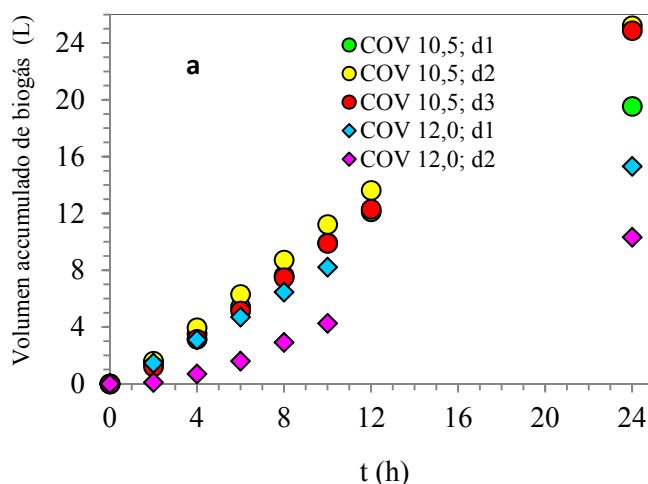
En la figura 3.19 se representa la evolución del volumen acumulado de biogás, el pH, la concentración de CH₄ instantánea, y los valores de potencial redox para cada una de los 3 ensayos consecutivos de COV= 10,5 (g L⁻¹d⁻¹) y los dos ensayos de COV= 12 (g L⁻¹d⁻¹), que son las últimas antes del colapso del proceso. Cabe señalar que la diferencia entre los volúmenes acumulados de biogás, para los tres ensayos, es muy pequeño en el caso de carga COV= 10,5 (g L⁻¹d⁻¹), circunstancia que no se produce para COV = 12 (g L⁻¹d⁻¹), en la que se puede observar una reducción de volumen acumulado de biogás del primer al segundo día.

Respecto a la evolución de pH, en la figura 3.14, se puede ver que para el caso de la carga COV= 10,5 (g L⁻¹d⁻¹), se produce un descenso gradual del valor de pH pero con valores por encima de pH=6. Solamente con la inyección de la pulpa a las 12 h, se produce un descenso brusco (5,97 para el primer día, 5,72 para el segundo día y 5,72 para el tercer día), indicativo de la acidificación de la pulpa en las primeras horas de alimentación de la misma, si bien, con el tiempo, se produce una recuperación del pH. Esta misma tendencia se acentúa en los ensayos para la carga COV= 12 (g L⁻¹d⁻¹), donde se produce un descenso de pH hasta 5,22 después de la carga de la pulpa en el primer día, hecho que no sucede en

el segundo día debido al pH ya existente (pH=4,91) cuando se carga la pulpa, valor que condujo al colapso del proceso de digestión.

La concentración de CH₄ presenta una evolución similar durante los tres días de experimentos: a 10,5 (g L⁻¹d⁻¹), siendo, al cabo de 24 h, del 47,2% el primer día, del 44,12% el segundo día y el tercer día de 40,8%. Por su parte, para una carga COV de 12,0 (g L⁻¹d⁻¹), la concentración de CH₄ es aproximadamente 33,9% para el primer día, y 6,95% para el segundo día. Estos valores indican claramente que la biomasa es cada vez más inestable, y que existe cierto riesgo de parada proceso de digestión, circunstancia que ocurrió durante el segundo día de la alimentación.

Por último, en lo que se refiere al potencial redox, para una carga COV de 12,0 (g L⁻¹d⁻¹) su evolución hacia potenciales menos reductores durante el primer día, permite intuir que incluso a un potencial redox favorable (-300 mV), la digestión anaerobia no tendrá lugar.



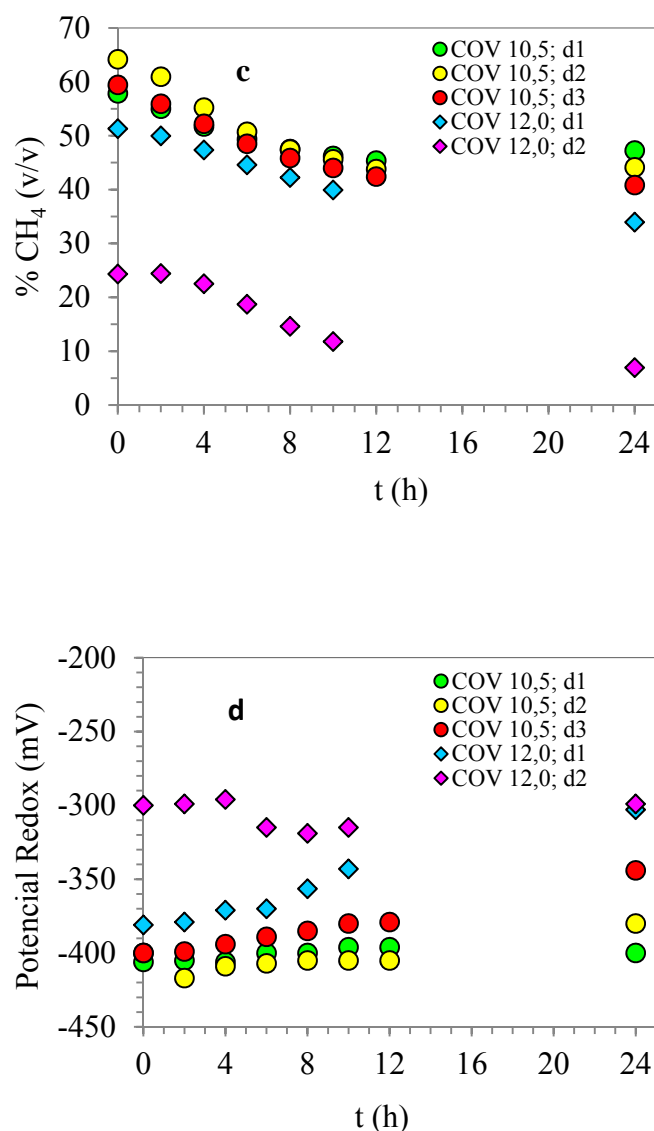


Figura 3.19. Evolución de biogás acumulado (a), de pH (b), de la concentración de CH_4 (c) y del potencial redox (d) para COV 10,5 y 12,0 ($\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$)

3.1.5. Comparación entre el sistema discontinuo y continuo

3.1.5.1. Producción de biogás

La figura 3.20 muestra la producción de biogás ($\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$) de las dos series con alimentación en discontinuo (AD) y en continuo (AC) a diferentes COV ($\text{g L}^{-1} \text{d}^{-1}$). Como se explicó en la sección experimental, cada serie se estudia hasta una carga orgánica máxima hasta que cesa la producción de biogás. El volumen generado de biogás es relativamente similar para los valores bajos de COV de dos series. Se observa que la serie AD presenta valores de producción ligeramente superiores a los obtenidos para la AC, si bien cuando se utiliza una carga de $7,5 \text{ g L}^{-1} \text{d}^{-1}$ cambia esta tendencia, permitiendo, por otra parte, trabajar con cargas COV superiores a las admitidas en el proceso en

discontinuo, circunstancia que determina una mayor capacidad de tratamiento de los residuos (casi el doble que en el proceso en discontinuo).

La dispersión de los resultados (barras de error) indica que la producción de biogás es bastante reproducible o estable, hasta que la carga COV se aproxima a la producción máxima. (7,5 (g L⁻¹d⁻¹) para AD y 12,0 (g L⁻¹d⁻¹) para AC. Puede observarse en la Figura como a partir cargas COV de 10,5 (g L⁻¹d⁻¹) las barras de error son grandes, dado que existe una diferencia de producción de biogás entre el primer día y el segundo día, sin que en el tercer día exista producción ya que cesa la actividad de la biomasa. Por lo tanto, el valor medio y las barras de error en esta última COV de cada serie se obtienen sólo a partir de dos ensayos.

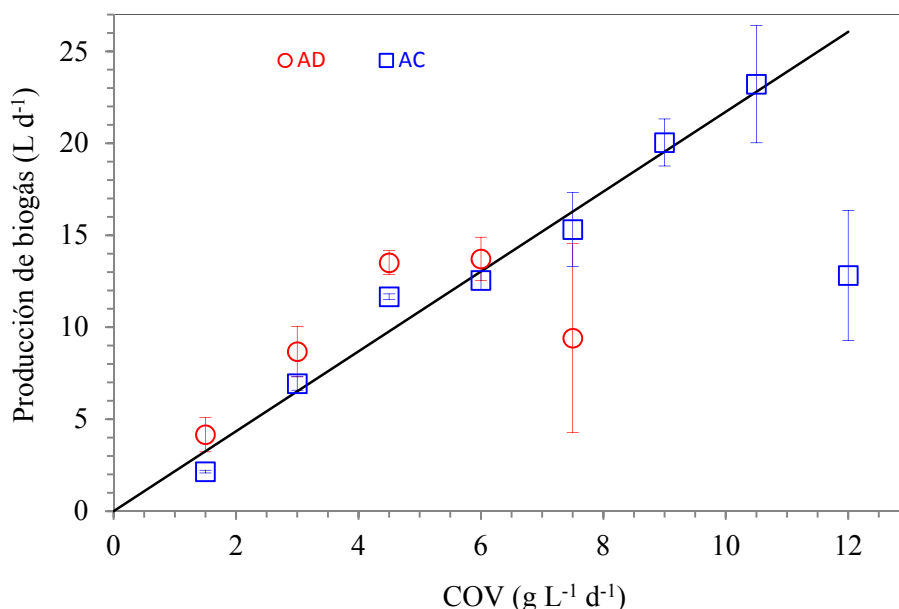


Figura 3.20. Producción de biogás en función de COV

3.1.5.2. Producción específica de metano (PEM)

Este parámetro es importante para expresar la capacidad del residuo de producir metano. La producción específica de metano (PEM) se expresará en volumen de metano producido en relación a la masa de sólidos volátiles en la entrada del digestor y puede utilizarse incluso como parámetro de comparación de la capacidad de producción de metano entre dos tipos de sustratos, en las mismas condiciones.

La figura 3.21 representa la variación de la producción específica de metano y muestra que para el proceso en discontinuo (AD), la producción PEM se mantiene relativamente constante con el aumento de la COV hasta alcanzar 4,5 (g L⁻¹d⁻¹), valor a

partir del cual la producción PEM alcanza valores mínimos, resultados en consonancia con lo reflejado en la discusión del sistema discontinuo, donde se reflejaba que a partir de una carga COV de 4,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), el sistema se volvía inestable y el proceso biológico se bloqueaba. Por otra parte, para una carga $\text{COV} = 1,5$ ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$) se observa una diferencia importante entre las series AD y AC, cuya explicación hay que encontrarla en la variación de la composición del sustrato a la entrada. En cuanto a la serie AC la producción PEM para cargas de COV comprendidas entre 6 y 10,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), la producción PEM prácticamente permanece constante y el valor promedio es del orden de $0,210 \text{ L g SV}^{-1}$, que se sitúa en el intervalo de rendimientos encontrado para los residuos de fruta (Gunaseelan, 2004).

Finalmente, para una carga COV de 12 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), la producción PEM disminuye hasta alcanzar un valor de $0,049 \text{ L g SV}^{-1}$, todo ello consecuencia, ya reiterada varias veces, de un problema de inestabilidad del digestor a causa de una carga COV muy elevada, que produce una acidificación del medio debido a AGV, y por consiguiente un fallo del funcionamiento del digestor.

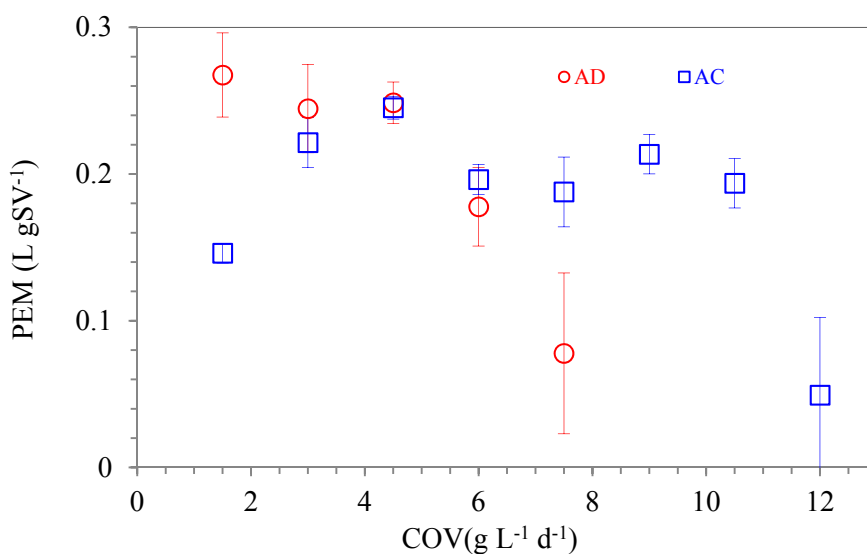


Figura 3.21. Producción específica de metano en función de COV

3.1.5.3. Tasa de la producción de biogás (TPB)

La tasa de producción de biogás es un parámetro que expresa el volumen de biogás producido por el volumen del digestor utilizado. Expresa, por lo tanto, la capacidad del sistema de producción de biogás. Además se usa como parámetro de comparación entre dos sistemas de digestión anaeróbica que funcionan en dos digestores de volumen

diferente. Según la figura 3.22, la tasa de producción de biogás se incrementa con el aumento de tasa de carga orgánica. El TPB es relativamente similar para las COV bajos valores para los dos series. Se observa que para las COV inferiores, la serie AD presenta resultados ligeramente superiores a los obtenidos por los AC. La dispersión de los resultados (barras de error) indica que la tasa de producción de biogás es bastante reproducible o estable, hasta que la COV se aproxima a un valor máximo.

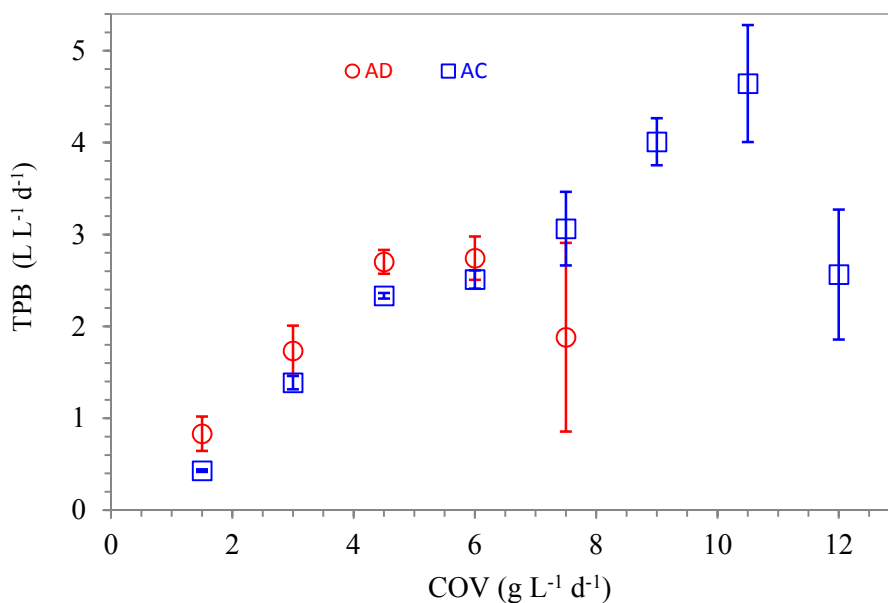


Figura 3.22. Tasa de producción de biogás en función de la tasa de carga orgánica

3.1.5.4. Concentración de metano

El biogás se compone principalmente de CO₂ y CH₄. Cuando el valor del pH se vuelve más ácido, la concentración de biogás presenta cambios importantes. Este hecho se puede observar en la figura 3.23, donde se representa la concentración media de metano después de 24 horas de las series AD y AC. Para COV baja la concentración de CH₄ es aproximadamente 50% (v/v) de biogás para ambas series. Con el aumento de COV, la concentración de CH₄ de la serie AC sigue siendo relativamente constante a la COV alta. Para la serie AD, la concentración de CH₄ disminuye significativamente con el aumento de la COV, y presenta una disminución drástica para la COV máxima (7,5 g L⁻¹ d⁻¹). El sistema químico acuoso H₂CO₃, HCO₃⁻ y CO₃²⁻ se dirige hacia el predominio de ácido carbónico cuando el valor del pH se hace más bajo. El ácido carbónico se libera en la fase gaseosa en forma de CO₂ y se evacua hacia el sistema de recuperación de biogás, lo que implica que no está disponible para los microorganismos para generar CH₄. Además, las

bacterias metanogénicas requieren un valor de pH cercano a la neutralidad para su crecimiento. Por lo tanto, por el rango de valores de pH ácido, la concentración de CH_4 disminuye y finalmente la actividad biológica se para.

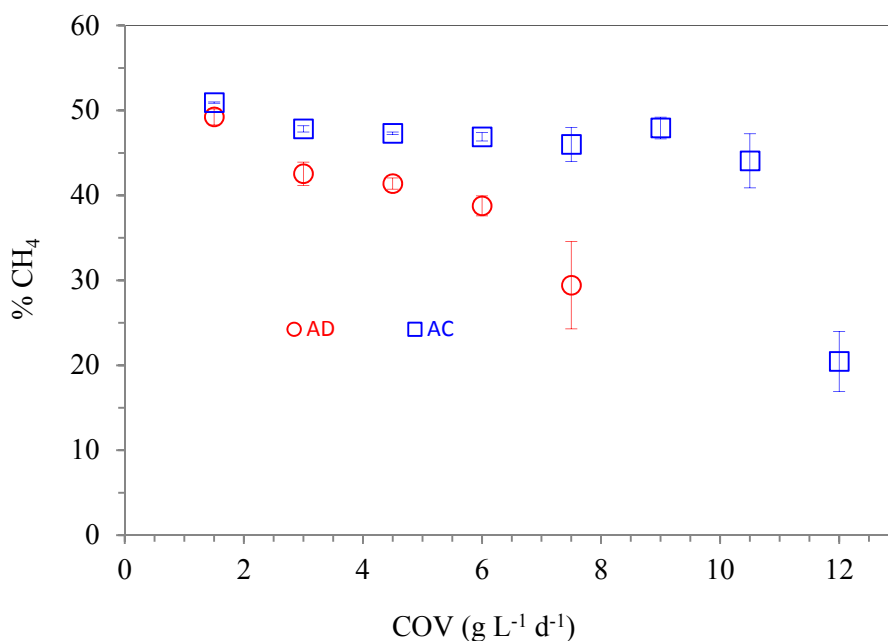


Figura 3.23. Concentración de metano para diferentes COV

3.1.5.5. Valores finales de pH

El fracaso de la producción de biogás, una vez que se alcanza la COV máxima, se relaciona con la acidificación del digestor, como se muestra en la figura 3.24 donde se presenta el valor medio del pH al final de cada período de 24 horas. Como se puede observar, los valores de pH de los ensayos de la $\text{COV} = 6 \text{ (g L}^{-1}\text{d}^{-1}\text{)}$ son bastante similares, y tienen como valor $\text{pH} = 7$ para las series AD y AC. Incluso se observa que las barras de error (desviación típica de triplicas) son bastante pequeñas para el rango de COV entre 1.5 a 6 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$). Por los valores de COV por encima de este rango, los valores de pH para la serie AD disminuyen considerablemente a valores inferiores a 6,0. En el caso de la serie AC, presenta una ligera disminución hasta que el COV alcanza un valor de 10,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), por encima del cual también se observa una fuerte disminución. Esto no es sorprendente, ya que es bien sabido que para los residuos pobres de celulosa, se puede producir una acidificación rápida (Bouallagui et al., 2005; Martín et al., 2010; Mata-Alvarez et al., 1990).

Los valores de pH para las series AD y AC son relativamente similares para COV inferiores de 6 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), y estas pequeñas diferencias entre las dos series pueden explicar

los cambios en la concentración de CH_4 . Por ejemplo, los valores de pH obtenidos por el COV de 6 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$) son 6,73 y 6,97, y de CH_4 son de 38,8% y 46,9%, para la serie AD y AC respectivamente. Sin embargo, estas diferencias importantes de la composición de biogás se puede entender si se considera la evolución del pH durante las 24 horas. Por este razón, se ha presentado anteriormente (figura 3.21) los ensayos de 6 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$) de cada serie de AD y AC ya que es la COV que se puede alimentar antes del fracaso de la serie AD.

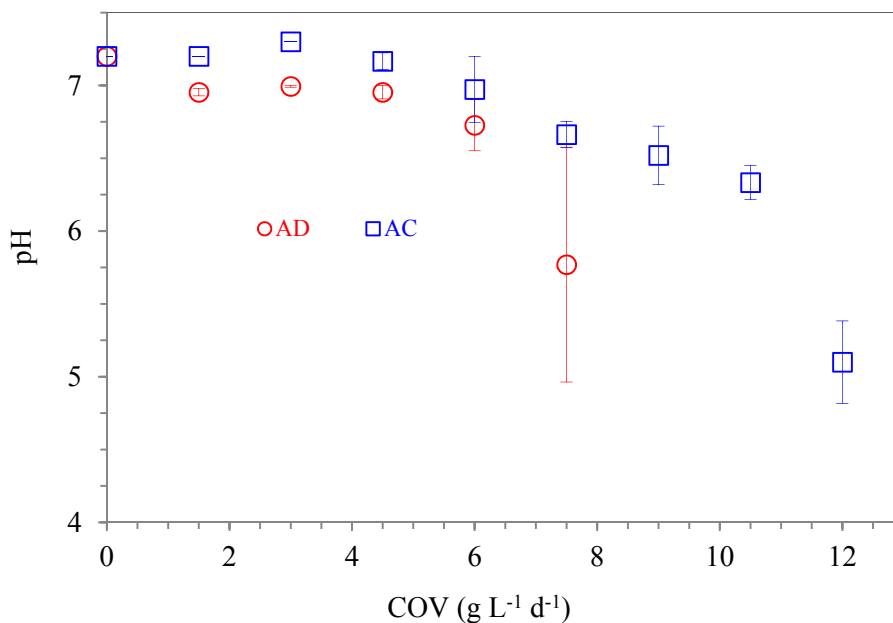


Figura 3.24. Variaciones de pH en función de COV

3.1.5.6. Potencial redox

En la figura 3.25 muestra la variación de potencial redox en función de la carga orgánica (COV) al final del período de 24 horas. Se puede constatar que los valores medios del potencial redox se mantienen entre -370 y 410 mV para el sistema en discontinuo y en continuo. Este intervalo garantiza un entorno altamente reductor que las bacterias metanogénicas requieren para su actividad óptima. La única excepción se observa en la COV máxima alimentado (7,5 y 12 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$) del sistema en discontinuo y en continuo, respectivamente. Los valores de potencial redox aumentan a -320 y -301 mV para el sistema discontinuo y continuo, respectivamente.

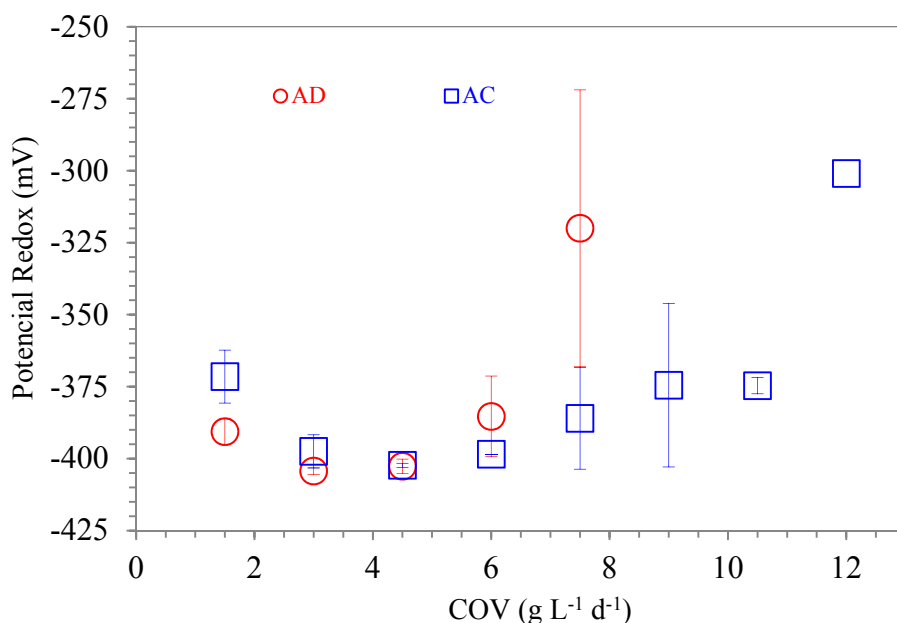


Figura 3.25. Variación de potencial redox en función de COV

3.1.5.7. Eliminación de sólidos volátiles en el digestor (SV%)

La figura 3.26 representa la eliminación de SV en función de la carga orgánica alimentada al digestor. Se observa que para las primeras COV alimentadas (1,5 - 6 (g L⁻¹ d⁻¹)) es relativamente constante por las dos series. Los valores de eliminación de SV% se aproximan al 93 %. Para el sistema en discontinuo, se puede observar que para una COV de 7,5 (g L⁻¹ d⁻¹), existe un descenso de la eliminación de SV% hasta un valor del 85 %. Para el sistema en continuo, se puede observar que a partir de la COV = 6 (g L⁻¹ d⁻¹), la eliminación de SV% disminuye de un modo directamente proporcional a la carga orgánica alimentada, alcanzándose un valor del 83% para una COV = 12 (g L⁻¹ d⁻¹).

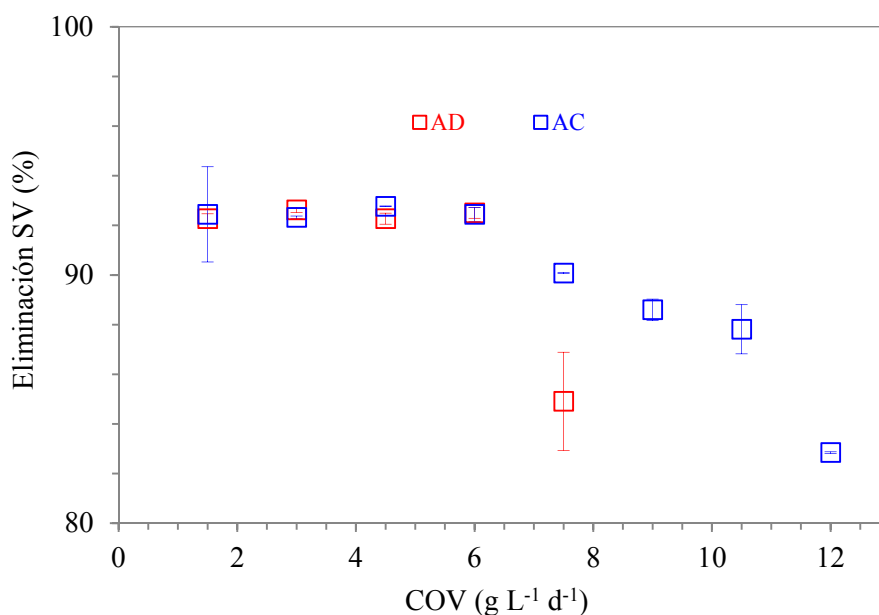


Figura 3.26. Eliminación de SV% en función de la COV

3.1.5.8. Comparación entre el sistema en discontinuo y en continuo

La figura 3.27 presenta los valores promedio de los resultados de producción de biogás acumulado (a), el valor de pH (b), la concentración instantánea de metano (medición directa del reactor) (c) y la variación del potencial redox obtenidos a partir de las tres ensayos para cada serie (AD y AC) para la misma carga $COV = 6 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$

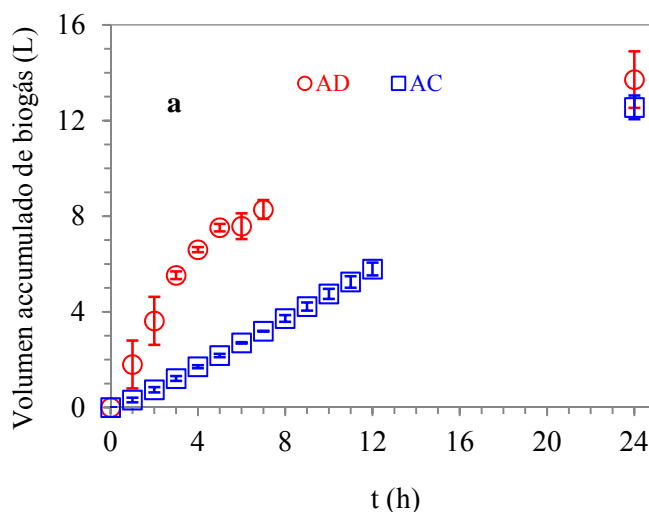
En la figura 3.27b, se puede observar que, aunque los valores de pH finales del período de 24 horas son similares para las dos series, este no es el caso durante las primeras 8 horas. Para los ensayos de AD, una vez que el residuo de la pera es alimentado, tras sólo una hora, el valor del pH disminuye y pasa por un mínimo aproximado a 6,25, y después de 2 h aumenta lentamente hasta alcanzar valores cercanos a su valor inicial. La situación es diferente para los ensayos de AC, cuyo valor pH sigue siendo cercano a 7 durante las 24 horas de cada una de los tres ensayos. Estos hechos concuerdan con observaciones anteriores, en las que se recoge que el valor del pH diario del digestor alimentado en discontinuo disminuye rápidamente después de una carga orgánica y luego aumenta progresivamente hasta la próxima carga, también para la AD presenta un amplio rango de la variación de valor de pH diario en comparación con la AC.

Cabe señalar que la evolución de la concentración instantánea de CH_4 de la serie AD (figura 3.27c) muestra una tendencia similar al de pH. Puede verse un fuerte descenso hasta un valor mínimo aproximado de 25%, seguido por una lenta recuperación a los

valores iniciales. En caso de AC, la concentración de CH_4 se mantiene estable en comparación con las ensayos de AD durante en el período de 24 horas.

En la figura 3.27a se muestra la diferencia entre AD y AC para el volumen acumulado se observa, para los ensayos de AD, como la producción del biogás es rápida en las primeras horas de la alimentación, mientras que para los ensayos AC es casi constante durante las 24 horas, circunstancia que confirma que los bajos valores de pH observados durante las primeras horas de las experiencias AD son la causa de la fuerte disminución de la concentración de CH_4 en el biogás acumulado (figura 3.27c). Además, la mayor velocidad de producción de biogás de la serie AD tiene lugar sólo cuando el valor del pH es más ácido, que implica que la concentración de CH_4 es baja. Así, la concentración media de CH_4 del biogás acumulado obtenido a partir de la serie AD es mucho menor que para la serie AC.

En la figura 3.27d se puede observar que los valores medios del potencial redox se mantienen a valores inferiores de -375 mV y -410 mV para la alimentación discontinua y continua, respectivamente. La serie AD presenta una desviación estándar alto en comparación con la serie AC. Para las dos series, los valores de PR están en rango adecuado para las bacterias metanogénicas .



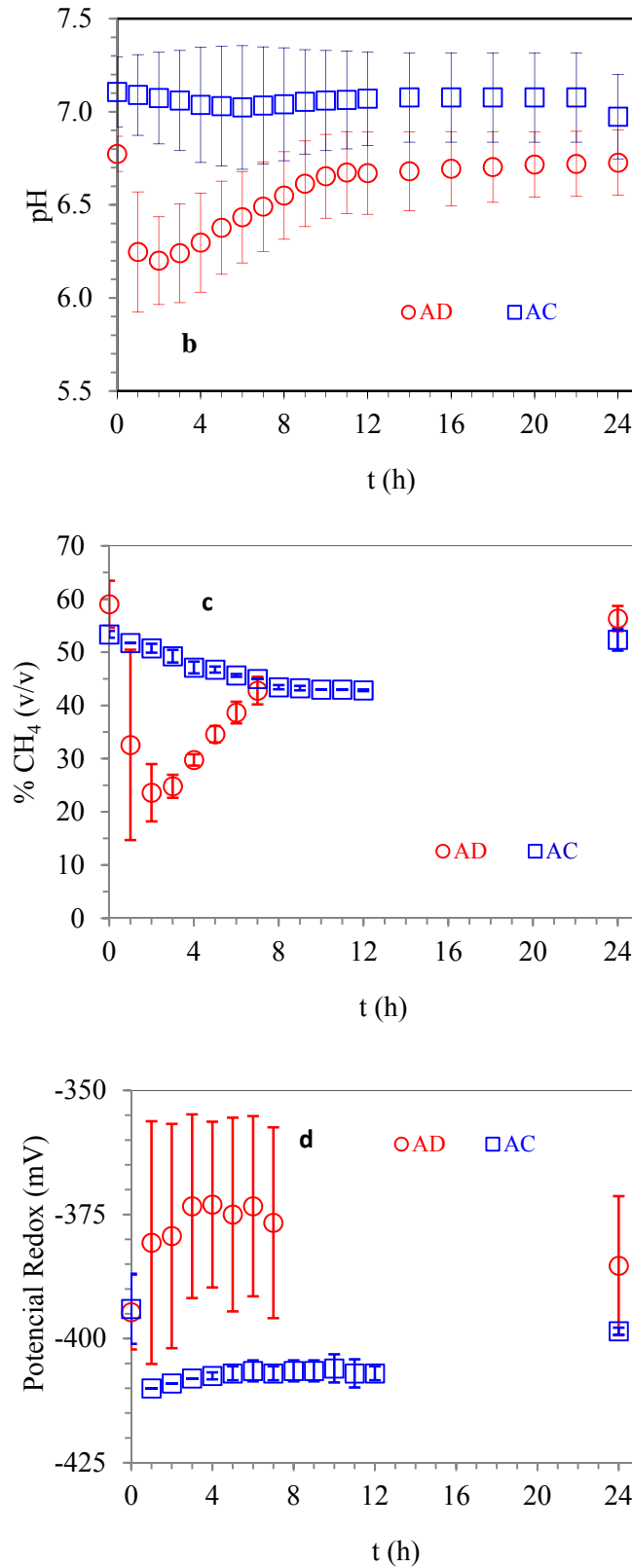


Figura 3.27. Resultados obtenidos para $COV = 6 \text{ (g L}^{-1} \text{d}^{-1}\text{)}$. a: volumen acumulado de biogás. b: valor de pH. c: concentración de CH_4 , d: potencial redox

3.2. Estudios previos de codigestión

Tradicionalmente, los purines de cerdo, han encontrado su aplicación como fertilizantes. Sin embargo, la producción ganadera intensiva genera una gran cantidad de purines que puede cifrarse en unos 50 millones de toneladas por año (Fierro et al., 2014). Esta situación hace necesario abordar un modelo de gestión que evite los graves impactos ambientales originados por el vertido de los purines generados, como la contaminación de suelo y aguas superficiales y subterráneas, principalmente en zonas de alta concentración ganadera y que han dado origen a una normativa específica sobre la gestión de los mismos.

Entre las diferentes opciones, la digestión anaerobia controlada de purines de cerdo puede ser una buena opción, ya que permite su valorización económica a través de la producción de biogás.

Así pues, el objeto de la primera parte de este capítulo se centró en caracterizar y explorar la posibilidad de la digestión anaerobia de las diferentes fracciones de purines de cerdo bien del tanque de almacenamiento, de la balsa de decantación y las procedentes de un pretratamiento de decantación y centrifugación. En segundo lugar, se estudió la digestión anaerobia de la mezcla de la corriente de salida de la granja (alto contenido en agua) y de la fracción sólida, así como la influencia de la carga COV alimentada al digestor, a fin de lograr una óptima producción específica de biogás y de metano, para así determinar la máxima alimentación de purines que puede ser tratada antes de que la digestión resulte inhibida por la alta concentración de amonio. Los purines de cerdo, en función del tipo de alimentación suministrada al animal, contienen diferentes concentraciones de compuestos nitrogenados que puede provocar una inhibición del proceso. Por último, con el objetivo de mejorar la producción de metano, se realizaron ensayos de viabilidad de la codigestión de mezcla de purines de cerdo con residuos de pera.

3.2.1. Metodología

3.2.1.1. Sustratos e inóculo

Las muestras de purines de cerdo (PC) brutos se obtuvieron de una granja de producción intensiva en Málaga de escala mediana con una capacidad de engorde de 38.000 cerdos/año. Los purines una vez recogidos se almacenaron a 4 °C. Por su parte, los residuos de pera (RP) fueron obtenidos de un supermercado local, mientras que los lodos digeridos (inóculo) fueron obtenidos de un digestor anaerobio de la EDAR de Guadalhorce

(Málaga,). Las características del inóculo y de los purines de cerdo y de residuos de pera están presentadas en la parte de resultados y discusión (tabla 3.5, 3.6, 3.8, 3.9 y 3.10).

3.2.1.2. Procesamiento

Para los ensayos de la primera parte de este estudio, se recogieron los purines de cerdo de la salida de la granja y de las diferentes balsas. La figura 3.28 muestra un esquema de granja donde se indica de donde procede cada tipo de purín.

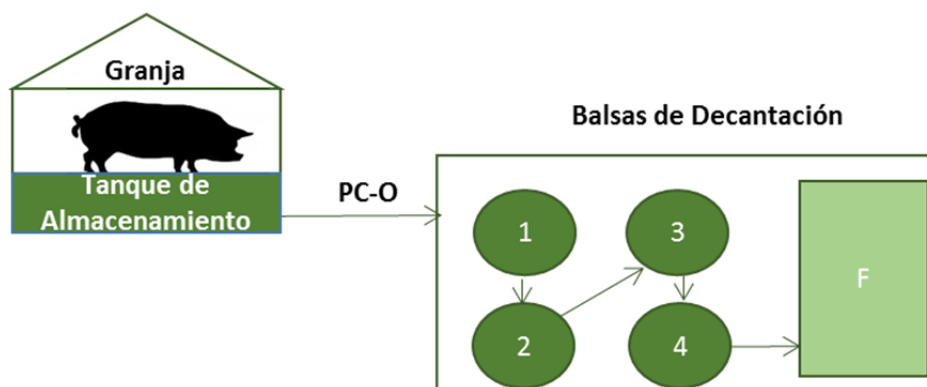


Figura 3.28. Esquema de diferentes partes de recogida de purines en la granja

Posteriormente se sometieron a un pretratamiento que incluye separación por decantación y por centrifugación. Los resultados para diferentes tipos de purines de cerdo se resumen en "el estudio preliminar de los purines de cerdo". En el mismo, se realizó una serie de experimentos alimentando al digestor con un volumen constante (150 mL) de diferentes tipos de purines. Las características de los diferentes purines de cerdo estudiados se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Nomenclatura de las distintas muestras de purines de cerdo y las mezclas utilizadas

Nomenclatura	Origen	Composición
PC-0	Tanque de almacenamiento	Purines de cerdo de salida de la granja.
PC-1	Balsa de decantación (1)	Líquido sobrenadante
PC-D	Tanque de almacenamiento	Fracción sólida de PC-0 decantado durante 48h
PC-C	Tanque de almacenamiento	Fracción sólida de PC-0 centrifugado a 4000 rpm durante 10 min
PC-L	Balsa de decantación (4)	Líquido sobrenadante
FS	Balsa de decantación (1)	Fracción sólida de Balsa de decantación (1)
PC-0+ FS	Tanque de almacenamiento y balsa de decantación (1)	PC-0 mezclado con la fracción sólida
PC-0 +RP	Tanque de almacenamiento y residuos de pera	PC-0 mezclado con residuos de pera (RP)

Para los ensayos de la segunda parte de este capítulo, se mezclaron PC-0 y la fracción sólida (FS) procedentes de la granja, en proporción de 2:1 (w/w). La carga orgánica inicial se aumenta paulatinamente de 0,341 a 3,41 g L⁻¹d⁻¹.

Para los ensayos de la tercera parte de este capítulo, el digestor se alimentó con una mezcla de PC-0 y de residuos de pera (RP), 50:50 (v/v). Para ello, en cada ensayo, se cortan 250 g de RP en trozos pequeños antes de ser triturados con una batidora durante 5 minutos, a fin de reducir el tamaño del residuo. Después se mezclan los purines de cerdo (PC-0) y los residuos de pera y se inyectan en el digestor usando una jeringa de 100 mL. La carga orgánica inicial se incrementa de manera gradual en el rango 1,77 - 5,32 g L⁻¹d⁻¹.

Para cada serie de experimentos, se utiliza un nuevo inóculo y los sustratos se alimentan una vez al día. Los parámetros relevantes fueron monitoreados después de 24 h, el experimento se repitió durante cinco días consecutivos y el digestor se mantuvo dos días adicionales sin nueva alimentación antes de cambiar el tipo de purines o aumentar de manera secuencial la carga orgánica (COV). La alimentación es discontinua y el método consiste en la extracción de un volumen de digestato igual al volumen homogeneizado de purines de cerdo o de las mezclas que van a ser alimentados posteriormente. Una válvula situada en la base del reactor se utilizó para la extracción y para la alimentación. Los residuos se inyectan en el digestor, usando una jeringa de 100 mL.

A continuación se presentan los resultados experimentales de las tres series de experimentos donde se desarrolla: el “estudio preliminar de diferentes purines de cerdo”, un análisis del efecto de aumentar COV de PC-0+FS y la codigestión de purines de cerdo con residuos de pera. Los resultados experimentales y el análisis de cationes y de aniones iniciales y en el digestato se muestran para cada serie experimental.

En este capítulo, el potencial redox se sitúa entre -400 y -500 mV. Las condiciones anaerobias para el desarrollo de las bacterias metanogénicas es inferior a -250 mV, el oxígeno disuelto está ausente y no es el responsable de los defectos de producción de metano o de inhibición.

3.2.2. Comparación de la digestión anaerobia para distintos purines de cerdo

3.2.2.1. Caracterización del inóculo y de los diferentes tipos de purines

Las principales características del inóculo y de los diferentes tipos de purines de cerdo utilizados en este capítulo se indican en las tablas 3.5 y 3.6. Como se puede observar, los valores de pH de inóculo y de los purines de cerdo son muy similares y cercanos a la

neutralidad para todas las muestras. Los sólidos totales (ST) y los sólidos volátiles (SV) de los diferentes purines de cerdo son más altas que los del inóculo, excepto para el líquido sobrenadante (PC-L). Sin embargo, las diferencias son muy grandes siendo la mezcla de PC-0 con la fracción sólida la que presenta los valores de SV y ST más altos. Además, no existen grandes diferencias en la ratio de C/N de los diferentes tipos de purines, que en todos los casos es superior a la del inóculo. Dado que la relación C/N óptima para la digestión anaeróbica se encuentra en el rango de 20-30 (Chen et al., 2015), todos ellos se encuentran por debajo de la misma.

En cuanto a la presencia de cationes y aniones, la tabla 3.6 muestra la concentración de los diferentes purines. Se puede observar que las concentraciones de la mayoría de los cationes y de los aniones en el PC-0 son más elevadas que las de otros purines con excepción de la concentración de PO_4^{3-} , Mg^{2+} y Ca^{2+} que son ligeramente superiores en el caso del PC-1. La concentración de amonio en PC-0 es más alta probablemente debido que es el purín de la salida de la granja. En este sentido, conviene recordar que las concentraciones más elevadas de amonio, puede producir una inhibición severa o toxicidad (Appels et al., 2008; Chen et al., 2008).

Tabla 3.5. Características de inóculo y los diferentes tipos de purines de cerdo.

	<i>Inóculo</i>	<i>PC-0</i>	<i>PC-1</i>	<i>PC-D</i>	<i>PC-C</i>	<i>PC-L</i>	<i>FS</i>	<i>PC-0+FS</i>
pH	7,0	7,4	7,2	7,3	7,2	7,2	7,4	7,3
ST (%)	2,58	3,38	3,13	11,51	22	1,85	9,6	5,22
SV (%)	1,46	2,4	2,23	9,10	18	1,18	5,86	3,41
SV/ST	0,56	0,71	0,71	0,79	0,81	0,63	0,61	0,65
C (%)	32	42,8	41,83	45,11	45,92	29,93	33,95	40,58
H (%)	4,56	6,87	6,082	6,24	6,67	4,37	5,40	6,50
N (%)	4,90	3,50	3,44	3,325	3,55	3,57	2,62	3,28
O (%)	26,40	32,5	31,25	32,07	30,72	29,06	31,8	31,35
S (%)	0,94	0,77	0,75	0,525	0,335	1,27	0,76	0,76
C/N	6,53	12,22	12,16	13,57	12,93	8,38	12,95	12,37
C/S	34,04	55,58	55,77	89,92	137	23,56	44,48	53,39

Tabla 3.6. Análisis de cationes y aniones iniciales de la fracción líquida de purines de cerdo (mg L⁻¹)

<i>Ion</i>	<i>Inóculo</i>	<i>PC-0</i>	<i>PC-1</i>	<i>PC-L</i>	<i>PC-0+FS</i>
Cl ⁻	505±112	976±3	514±5	434 ±3	500±6
PO ₄ ³⁻	116±38	133±2	146±6	85±8	100±18
SO ₄ ²⁻	54±48	456±1	90±3	44±6	147±2
Na ⁺	214±19	598±145	417 ± 60	429 ±30	319±140
NH ₄ ⁺	960 ±168	1531±338	1069 ± 100	1036 ±115	580±5
K ⁺	172±21	1030±208	510 ±42	386±23	312±5
Mg ²⁺	33±6	87±10	106±3	112±7	48±3
Ca ²⁺	114±44	224±32	268±33	208±28	85±1

3.2.2.2. Tasa de producción de biogás y de metano

En esta sección, se comparan los resultados de los diferentes parámetros obtenidos para cada tipo de purines después de 24 h de operación. La figura 3.29 muestra los resultados de la tasa de producción de biogás y de CH₄ (expresada en litros de gas por litro de volumen de líquido en el digestor y día) después de la alimentación de cada muestra de purines de cerdo. Los valores promedios de estos parámetros se presentan en la tabla 3.7. Como se explica en la sección de procedimiento, siempre se introdujo en el digestor el mismo volumen (150 mL) de purines de cerdo. Los resultados de los purines de cerdo procedentes directamente de la granja (PC-0) se utilizan como referencia para facilitar la comparación.

Como se puede ver, la tasa de producción depende del tipo de purín y del pretratamiento utilizados. Además, se observa que la menor tasa de producción se alcanza para el purín más diluido (PC-L), dada la menor cantidad de materia orgánica disponible para la degradación. Cuando se trata purín de la balsa (1) de decantación (PC-1), la tasa de producción es menor que de los purines de cerdo procedentes directamente de la granja (PC-0) y después del pretratamiento de decantación de 48 h (PC-D) y centrifugación (PC-C), no se observa un efecto importante en comparación con el PC-0, excepto a PC-C que presenta una tasa de producción relativamente más alta que las demás muestras. Por su parte, la mezcla de PC-0 y fracción sólida (PC-0+FS) muestra también una tasa de producción de biogás y de metano, similar al PC-0.

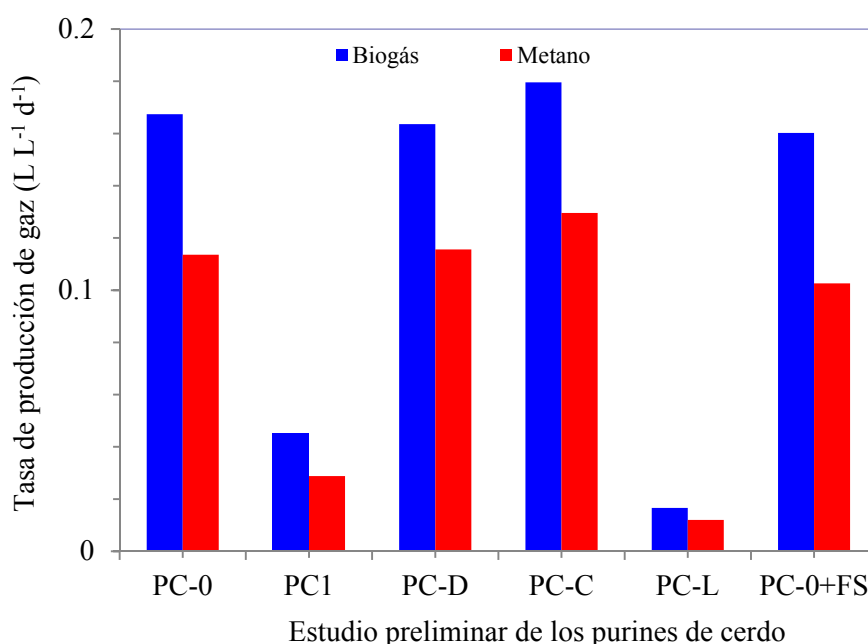


Figura 3.29. Tasa de producción de biogás y de metano de diferentes tipos de purines de cerdo

3.2.2.3. Producción específica de biogás y de metano

La producción específica de metano es un parámetro importante para comparar la capacidad de los residuos para producir metano con varios tipos de sustratos, bajo las mismas condiciones. La figura 3.30 muestra la producción específica de biogás (PEB) y de CH₄ (PEM) para los diferentes purines de cerdo. Los valores promedios de la PEB y PEM se presenta en la tabla 3.7. Se puede observar algunas diferencias entre los distintos tipos de purines de cerdo. PC-0 presenta el valor más alto de PEB y de PEM con media de $0,232 \pm 0,032 \text{ L g}^{-1}$ y $0,158 \pm 0,026 \text{ L g}^{-1}$ respectivamente. La mezcla de PC-0 y la FS también muestra unos valores altos de PEB y de PEM, pero con valores de PEB y de PEM menores que la obtenidos con PC-0 solo.

Los resultados de las muestras PC-1 y PC-L mostraron un valor bajo de PEB y PEM, probablemente debido al elevado contenido en agua y el bajo % SV en comparación con PC-0. Los resultados de PEB y PEM para las muestras PC-C, PC-D fueron en sentido contrario a lo que se esperaba. Estas muestras, que presentan los mayores % SV después de la centrifugación y decantación, sin embargo aportan valores menores de PEB y PEM. La alta proporción de fibras que contiene la fracción sólida utilizada y una proporción de las compuestos solubles fácilmente biodegradable que contienen carbono queda en la fracción

liquida, son probablemente los principales responsables de la baja producción de metano por peso de SV (Asam et al., 2011).

Sin embargo, se puede concluir que los purines de cerdo pueden utilizarse directamente de la granja, sin necesidad de un pretratamiento de decantación o de centrifugación. Además, al utilizar los purines de cerdo sin pretratamiento, se puede reducir el coste y el tiempo del proceso de la digestión.

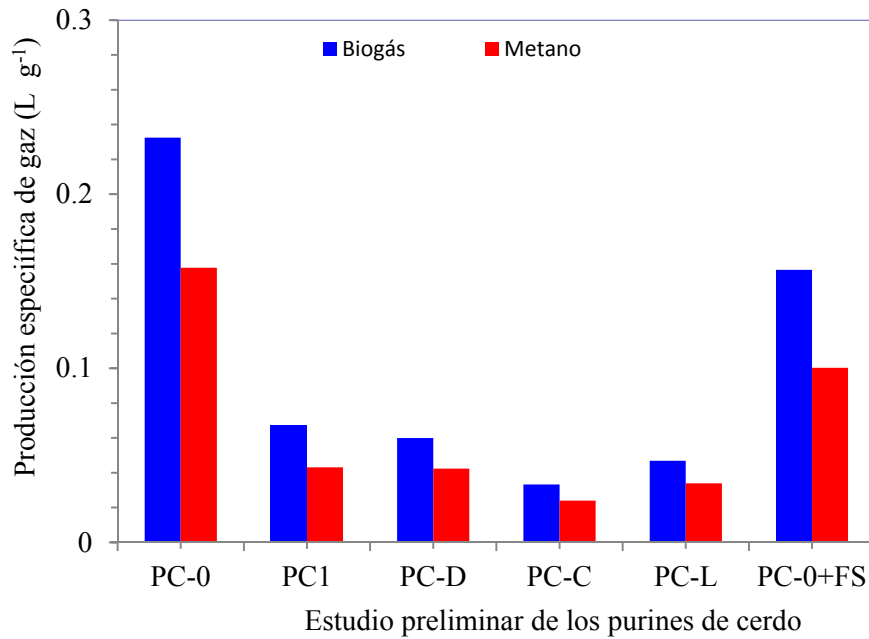


Figura 3.30. Producción específica de biogás y de metano de diferentes tipos de purines de cerdo

Tabla 3.7. Rendimiento de producción de biogás y de metano de diferentes tipos de purines de cerdo

	PC-0	PC-1	PC-D	PC-C	PC-L	PC-0+FS
Tasa de producción de biogás (L L ⁻¹ d ⁻¹)	0,167± 0,023	0,045 ± 0,008	0,163 ± 0,017	0,180 ± 0,032	0,017± 0,009	0,160 ± 0,025
Tasa de producción de metano (L L ⁻¹ d ⁻¹)	0,114 ± 0,019	0,029 ± 0,005	0,116 ± 0,011	0,130 ± 0,023	0,120 ± 0,006	0,103 ± 0,015
Producción específica de biogás (L g ⁻¹)	0,232 ± 0,032	0,067 ± 0,012	0,060 ± 0,006	0,033 ± 0,006	0,047 ± 0,025	0,157 ± 0,025
Producción específica de metano (L g ⁻¹)	0,158 ± 0,026	0,043 ± 0,008	0,042 ± 0,004	0,024 ± 0,004	0,034 ± 0,017	0,100 ± 0,015

3.2.2.4. Evolución de los cationes y los aniones y del pH

La introducción de distintos tipos de purines de cerdo, puede afectar a la estabilidad y la concentración de iones en el digestor. La figura 3.31 muestra los valores de pH y de la concentración de cationes y aniones de la fracción líquida del digestato, después de cada alimentación de purines de cerdo durante 5 días consecutivos; luego, se analiza su concentración y se comenta el efecto de alimentar cada tipo de purines de cerdo.

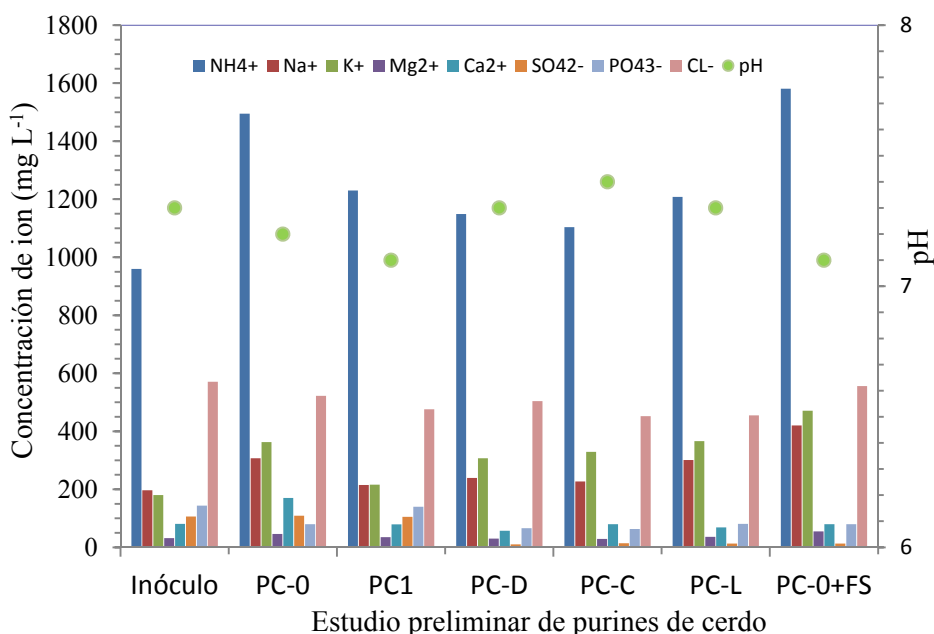


Figura 3.31. Comparación de la concentración de iones en el inóculo y en el digestato después la digestión de los diferentes tipos de purines.

Como se puede observar que el valor de pH es estable durante todo el experimento, debido que no hay mucha diferencia entre los valores de pH del inóculo y de las muestras de purín alimentadas a lo que ayuda la presencia de concentraciones de cationes tales como el amonio, que pueden asegurar una capacidad amortiguadora suficiente para el buen funcionamiento del digestor. Así, la alimentación al digestor con el PC-0 se caracteriza por unas concentraciones iniciales de amonio altas, mientras que los valores de la concentración de aniones (SO_4^{2-} y de PO_4^{3-} y Cl^-) son inferiores estando los cationes (NH_4^+ , Na^+ , K^+ y Ca^{2+}) más concentrados.

Después de alimentar el digestor con PC-1 y PC-L, la concentración de los iones en el digestato son similares a las concentraciones iniciales de PC-1, PC-L y de inóculo, excepto el NH_4^+ que es mayor en el digestato. Sin embargo, un tiempo largo de

decantación en las balsas (1 y 4) de la granja, no marca una diferencias entre la composición de los purines de cerdo, incluso la concentración de los iones del digestato.

Cuando se decanta o se centrifuga el PC-0 y se alimenta la fracción sólida al digestor (PC-D y PC-C respectivamente), la concentración de los iones es más atenuada y son similares al de inóculo, excepto los iones de Ca^{2+} , de SO_4^{2-} y de PO_4^{3-} , que son bajas, mientras que el NH_4^+ presenta un valor mayor. La utilización de la fracción sólida (PC-D y PC-C), en la cual la concentración de iones en el digestato es más baja que la del inóculo, se ve involucrada por la dilución de estos iones y la disminución de su concentración en el digestato.

Por último, al alimentar el digestor con la mezcla (PC-0+FS), la concentraciones de los cationes se incrementan en el digestato y muestran unos valores superiores al del inóculo y a todos los del digestato de otros tipos de purines donde no hay una fracción sólida añadida.

En los resultados de la figura 3.31 se muestra que los iones NH_4^+ , Na^+ , K^+ y Cl^- muestran mayores concentraciones durante los experimentos, pero no se alcanza una concentración inhibitoria en comparación con el rango de inhibición presentado en la bibliografía, excepto la concentración de NH_4^+ por la mezcla (PC-0+FS) que se encuentra en el rango de una inhibición moderada ($1500 - 3500 \text{ mg L}^{-1}$)(Appels et al., 2008; Gerardi, 2003). El incremento de la concentración de amonio es debido a la hidrólisis enzimática de las proteínas. La figura 3.32 muestra una comparación entre la concentración inicial de amonio en el inoculo y en cada tipo de purines, comparándolo con la concentración final de amonio en el digestato. Para todos los tipos de purines se observa un incremento de la concentración de NH_4^+ .

Cuando se compara los resultados de este estudio preliminar, el rendimiento de la digestión anaerobia de los diferentes tipos de purines y de la mezcla de los PC-0 y FS, los resultados ha mostrado que el rendimiento de la mezcla PC-0+FS es relativamente similar al del PC-0. La mezcla de PC-0 con la fracción sólida (FS) permite una gestión integral de todos los residuos en la granja. Por lo tanto, el estudio del efecto de la carga COV en la estabilidad y el rendimiento del digestor es interesante.

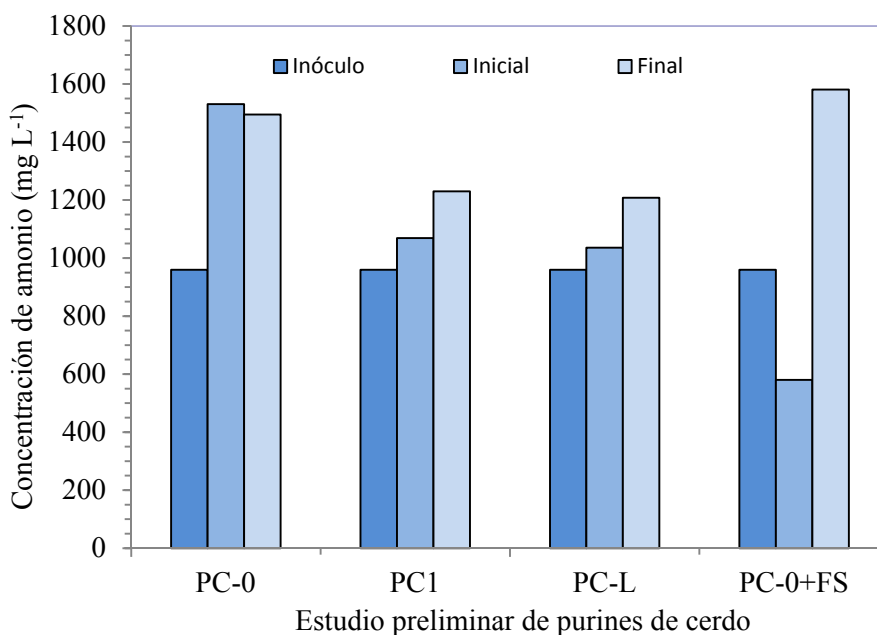


Figura 3.32. Comparación de la concentración de amonio en inóculo y en los purines inicial, y después de la digestión anaerobia

3.2.3. Efecto de la carga orgánica de PC-0+FS sobre la estabilidad de la digestión anaerobia

3.2.3.1. Tasa de producción de biogás y de metano

La mezcla de PC-0 y de la fracción sólida (FS) puede ayudar a gestionar la mayoría de los residuos generados en la misma granja. En esta serie de experimentos, se estudia el efecto de aumento de la carga COV en el digestor. La tasa de producción de biogás y de CH_4 se muestra en la figura 3.33. En todos los experimentos se presentan los valores promedio obtenidos de cinco días sucesivos para cada carga orgánica después de las 24 h de funcionamiento, mientras que las barras de error representan su desviación estándar. La muestra utilizada en esta sección es la mezcla de PC-0 y la fracción sólida con una proporción de 2:1 (w/w). El residuo PC-0 procedió directamente de la granja y la fracción sólida (FS) fue recogida de la primera balsa después de la flotación. La caracterización de PC-0, FS y de la mezcla PC-0+FS se encuentra en las tablas 3.5 y 3.6.

Con el fin de aclimatar el inóculo al nuevo tipo de residuo, el digestor fue alimentado durante dos semanas con un valor bajo de carga COV que se sitúa en el rango entre 0,341 a 1,023 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$. Como puede verse, la tasa de producción de biogás y de metano presenta valores bajos. Después de aumentar la carga COV alimentada al digestor, se puede

observar que la tasa de producción de biogás y de metano se incrementa cuando las cargas orgánicas son mayores y muestra una relación lineal entre la tasa de producción de biogás y de metano y la COV en el rango de 1,364 a 3,41 $\text{g L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$.

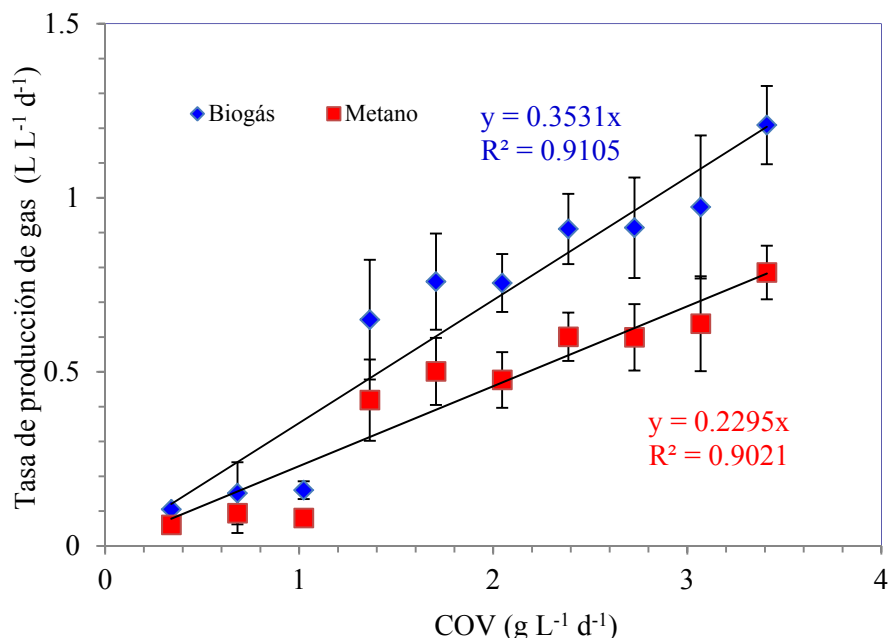


Figura 3.33. Tasa de producción de biogás y de metano en función de COV

3.2.3.2. Producción específica de biogás y de metano

Cuando la producción de biogás y de metano se expresa por unidad de masa (gramos) de SV alimentados en la mezcla (figura 3.34) y se expresa como producción específica de biogás (PEB) y de metano (PEM). Para la COV en el rango entre 0,341 a 1,023 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, se observa que los valores de PEB y de PEM son bajos, debido a que este periodo es de aclimatación de los microorganismos del digestor a los purines de cerdo. Para la carga COV en el rango entre 1,364 a 3,41 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, la evolución de los resultados muestra dos comportamientos: el primero que la disminución es relativamente baja de los valores PEB y de PEM y en segundo lugar, para la carga COV superior a 2,046 $\text{g L}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$, los valores PEB y de PEM se mantienen constantes a lo largo del resto de los experimentos y presentan unos valores promedios de $0,382 \pm 0,030\cdot\text{L g}^{-1}$ $0,249 \pm 0,020\cdot\text{L g}^{-1}$, respectivamente.

En comparación con los resultados anteriores, se ha logrado un buen comportamiento con este tipo de alimentación, ya que aparece un incremento de los valores de PEB y de PEM para altas cargas COV, lo que significa que una cantidad importante de purines de

cerdo puede ser valorizada en biogás y metano (alrededor de 500 mL para 5 litro de inóculo) sin inhibición. Esto se puede confirmar y se explica por los valores del pH y de la concentración de cationes y aniones en el digestato, después de la alimentación de las diferentes cargas COV.

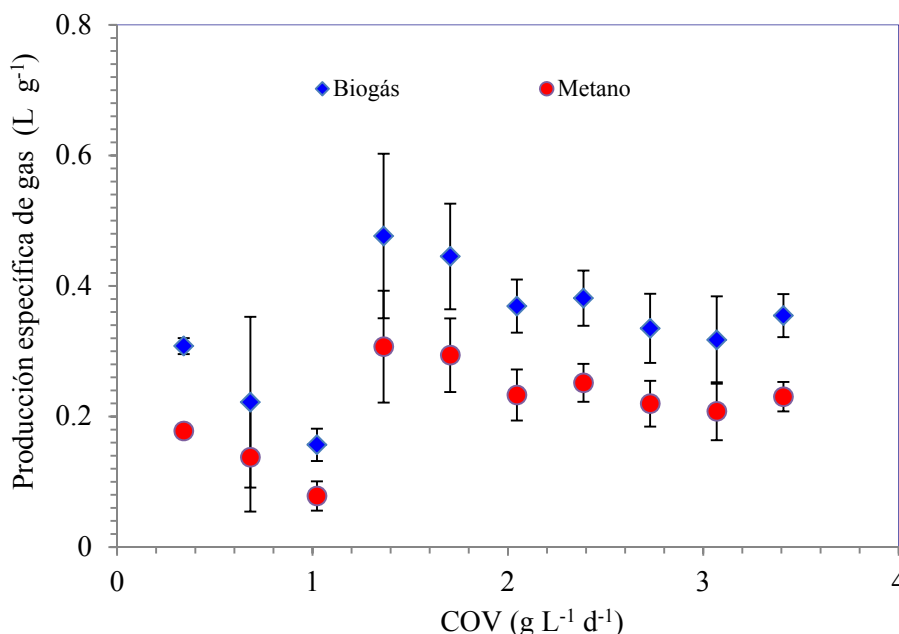


Figure 3.34. Producción específica de biogás y de metano en función de COV

3.2.3.3. Evolución de los cationes y los aniones y de pH

La evolución de los cationes y los aniones después de alimentar diferentes COV se presentan en la figura 3.35. Como se puede observar, la concentración de los cationes y de aniones se incrementa, cuando se alimenta el digestor con una carga COV que varía de 0,341 a 3,41 g·L⁻¹·d⁻¹. La concentración de diferentes iones se incrementa ligeramente, con la excepción de NH₄⁺, que se incrementa de 960 mg L⁻¹ a 2500 mg L⁻¹ observándose que su concentración se incrementa en forma lineal.

La explicación a este aumento se encuentra en que durante el proceso de digestión anaerobia, se produce por hidrólisis enzimática de las proteínas, la urea y ácidos nucleicos un incremento de NH₄⁺ que se puede considerar como un índice de la degradación del sustrato (Rajagopal et al., 2013), ya que el amonio es una importante fuente de nitrógeno para el crecimiento de microorganismos y que asegura una suficiente capacidad amortiguadora del digestor. Sin embargo, altas concentraciones de amonio inhiben las bacterias metanógenicas y pueden afectar al rendimiento del proceso. La máxima

concentración de NH_4^+ alcanzada con la carga COV de $3,41 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ es de $2,500 \text{ mg L}^{-1}$, que se encuentra en el rango que presenta un moderado nivel de inhibición (Appels et al., 2008). Existen otros estudios que indican que la inhibición se produce cuando la concentración de nitrógeno amoniacal es superior a 3000 mg L^{-1} (Chen et al., 2015). Hansen et al. (1998) obtuvieron un proceso de producción de biogás estable con purines de cerdo a una concentración de amonio de $6 \text{ g N-NH}_4^+ \text{ L}^{-1}$.

Los límites de inhibición varían mucho según el autor (Rajagopal et al., 2013). Sin embargo, en este estudio no hubo signos de inhibición, al aumentar la COV de la mezcla. La concentración alta de NH_4^+ puede inhibir la actividad microbiana, y por lo tanto, la inhibición del proceso y puede causar el fracaso del digestor (Angelidaki and Ahring, 1992; Chen et al., 2008). En este estudio se observó que el amonio no afecta la estabilidad del digestor. El incremento de la concentración de amonio condujo al aumento del valor de pH de 7,1 a 7,6, pero estos valores de pH están en el rango adecuado para la digestión anaerobia.

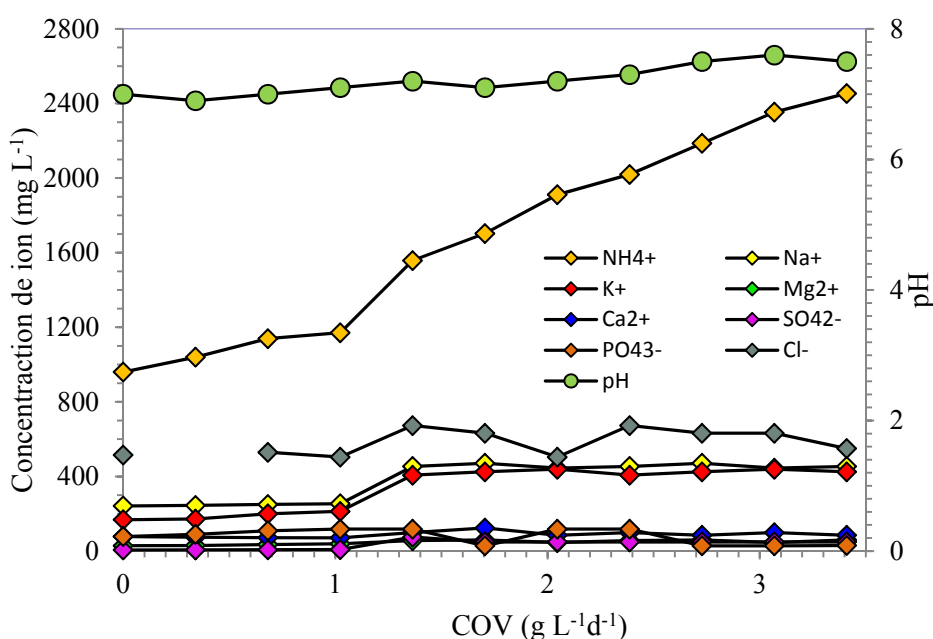


Figura 3.35. Evolución de los cationes y aniones a diferentes COV

3.2.4. Co-digestión anaerobia de purines de cerdo y residuos de pera

La producción de biogás y de metano a partir de purines de cerdo son relativamente bajos, debido al bajo contenido en materia orgánica y su baja biodegradabilidad, incluso contienen un alto contenido de agua, comparados con otros tipos de residuos como los de

fruta y verdura. La co-digestión es una opción interesante para incrementar la producción de biogás y de metano de purines de cerdo, posibilitando el tratamiento de algunos tipos de residuos como de fruta y verdura. La introducción de estos residuos mezclados con los purines de cerdo en un digestor puede evitar problemas de inhibición con ácidos grasos volátiles y con amonio. La principal ventaja de la co-digestión es la sinergia de las mezclas, y compensar carencias de los elementos y disminuir los tóxicos de cada uno de los substratos por separado.

De esta manera, la co -digestión de PC-0 y residuos de pera (RP) parece un enfoque interesante para incrementar la producción de energía a escala de granja y como una solución de tratamiento de residuos de pera.

El objetivo general de esta serie de experimentos es el estudio del proceso de la co-digestión anaerobia de purines de cerdo (PC-0) y residuos de pera (PR).

3.2.4.1. Caracterización del inóculo y de los purines de cerdo y los residuos de pera

En esta tercera parte de este estudio, la co-digestión de PC-0 y RP se explora a ratio constante. Para ello, se mezcló y se caracterizó un conjunto de ratios de PC-0:RP con el objetivo de elegir la ratio más adecuado para el estudio preliminar de la codigestion de ambos residuos. En la tabla 3.8 se presenta los valores promedios de inóculo de los purines de cerdo y de los residuos de pera.

Tabla 3.8. Caracterización de inóculo y de purines de cerdo y de los residuos de pera

	<i>Inóculo</i>	<i>PC-0</i>	<i>RP</i>
pH	7,0	7,4	5
Conductividad (mS)	1	10	2,3
ST (%)	2,58	3,38	17,8
SV (%)	1,46	2,4	15,6
SV/ST	0,56	0,71	0,87
C (%)	32 ± 1	42,8±0,2	41,32 ± 0,2
H (%)	4,56 ± 0,2	6,87±0,06	6,49 ± 0,06
N (%)	4,90 ± 0,0	3,50±0,04	0,46 ± 0,04
O (%)	26,40 ± 0,1	32,5±0,2	51± 0,2
S (%)	0,94 ± 0,002	0,77	0,0 ± 0
C/N	6,53	12,22	90
C/S	34,04	55,58	-
DQO _T (gO ₂ kg ⁻¹)	320 ± 15	366,4 ± 3	1285 ± 40

El valor de pH del lodo digerido (inóculo) y de los purines es próximo a la neutralidad. El valor ácido de pH de los residuos de pera (pH =5) es bastante inferior al de los PC-0. Los valores de ST y SV obtenidos para los PC-0 son inferiores a los del RP. La ratio SV/ST de PC-0 es 0,71, mientras que la del RP es 0,87, indicando que la RP contiene más de materia orgánica digerible que el PC-0. Igualmente, el residuo de pera contiene una DQO_T mucho mayor, aproximadamente 3,5 veces superiores a la del PC-0. Asimismo la composición química C y O de PC-0 fueron inferiores a los de los RP, mientras que el contenido de N fue mucho mayor, aproximadamente 8 veces, por lo que existen grandes diferencias en la relación de C/N de los dos residuos. La relación C/N óptima para la digestión anaeróbica fue informado previamente que debe estar en el rango de 20-30 (Chen et al., 2015). Panichnumsin et al. (2010), informaron que el máximo rendimiento del metano obtenido con purines y pulpa de yuca se alcanza para una relación C/N de 33. Como se puede observar, los PC-0 y los RP muestran unas características complementarias con respecto a varios parámetros como el valor del pH y la relación C/N. El RP proporciona mayores ratios SV/ST, DQO_T y de carbono, mientras que los PC-0 proporciona más nitrógeno.

La tabla 3.9 presenta las principales características de las mezclas PC-0:RP. La adición de residuo de pera supuso una bajada del pH de la mezcla. El residuo de pera (RP) tiene un valor ácido de pH de 5 y las mezclas de PC-0 y RP muestra un valor que varía de 7,1 de 6,5. La ratio C/N varía de 20,7 a 60,04. Parece que la co-digestión de mezcla de PC-0 y RP con una ratio 50:50 (v:v) muestra los valores de los parámetros más apropiados, como los valores de pH y de C/N. Incluso, la elección de esta mezcla puede evitar problemas derivados del valor del pH de los residuos de la pera (Arhoun et al., 2013). En el caso de la ratio 50:50, la fracción de sólidos totales y volátiles procedentes del RP son 85,6 % y 86,7%, respectivamente. La mezcla de los dos residuos mejora la ratio SV/ST y presenta un valor promedio de 0,85.

En cuanto a la presencia de cationes y aniones, la tabla 3.10 muestra la concentración de ambos en la fracción soluble del inóculo, de PC-0, de RP y de la mezcla PC-0:RP seleccionada. Se puede observar que las concentraciones de cationes y de aniones en el PC-0 son más elevadas en comparación con las de los residuos de pera con excepción de la concentración de PO₄³⁻ y K⁺ que son más elevadas en el residuo de pera. La mezcla de PC-0+RP presenta unos valores intermedios de cationes y aniones de los dos residuos. La concentración de amonio es mucho más alta en los PC-0 que en el RP, el residuo de pera

utilizado como co-substrato produjo una dilución de la concentración de NH_4^+ , detectándose diferencias significativas entre los valores iniciales y de la mezcla

La presencia de cationes y aniones en el medio es necesaria para el crecimiento microbiano, las cantidades excesivas pueden retrasar el crecimiento y las concentraciones más elevadas, puede producir una inhibición severa o toxicidad. Para la mezcla de PC-0+RP, las concentraciones de estos iones están en el rango adecuado en comparación con los datos presentados en la bibliografía (Appels et al., 2008; Chen et al., 2008).

La codigestión de purines de cerdo y de residuos de pera, pueden ser una buena opción para la gestión de los purines de cerdo, generalmente, los residuos de pera aportan materia orgánica fácilmente biodegradable y los PC-0 presentan un contenido de agua más alto que los RP, una mayor capacidad tampón y aportan una amplia variedad de nutrientes necesarios para el crecimiento de los microorganismos anaerobios.

Tabla 3.9. Caracterización de principales mezclas de purines de cerdo y de residuos de pera

<i>RP:PC-0</i>	<i>pH</i>	<i>CE (mS)</i>	<i>ST (%)</i>	<i>SV (%)</i>	<i>SV/ST</i>	<i>C/N</i>	<i>DQO_T (gO₂ kg⁻¹)</i>
PC (0:100)	7,4	10	3,38	2,4	0,71	12,22	366,4 ± 3
20:80	7,1	9,20	6,264	5,04	0,80	20,7	550,12 ± 24,3
40:60	6,95	7,36	9,148	7,68	0,84	31,40	688,9 ± 2,5
50:50	6,9	6,67	10,59	9	0,85	36,02	825,7 ± 13,9
60:40	6,8	5,74	12,032	10,32	0,86	38,05	900 ± 25
80:20	6,5	3,96	14,916	12,96	0,87	60,04	1100 ± 9,2
RP (100:0)	5	2,3	17,8	15,6	0,88	90	1285 ± 40

Tabla 3.10. Análisis de cationes y aniones iniciales de la fracción líquida de los residuos (mg L⁻¹).

	<i>Inóculo</i>	<i>PC-0</i>	<i>RP</i>	<i>PC-0+RP</i>
Cl^-	505±112	976±3	17±1	559±2
PO_4^{3-}	116±38	133±2	147,01	134±12
SO_4^{2-}	54±48	456±1	84±10	242±10
Na^+	214±19	598±145	15±1	384±15
NH_4^+	960 ±168	1531±338	3,62	963±1
K^+	172±21	1030±208	1622±17	1359±3
Mg^{2+}	33±6	87±10	83±1	80±3
Ca^{2+}	114±44	224±32	100±2	149±11

3.2.4.2. Tasa de producción de biogás y de metano

La última serie de experimentos muestra los resultados de la co-digestión de los purines de cerdo (PC-0) y del residuo de pera (RP). La figura 3.36 muestra la tasa de producción del biogás y de CH₄, después de la alimentación que comienza con una carga orgánica (COV) baja en el intervalo ensayado y aumenta tras las sucesivas repeticiones (5 días) y con período de pausa de dos días. Los resultados presentan el promedio de los valores obtenidos para cada carga después de las 24 horas de operación, mientras que las barras de error representan la desviación estándar de cinco ensayos. La muestra utilizada para este experimento de la mezcla de volumen 50:50 de purines de cerdo (PC-0) procedente directamente de la granja con los residuos de pera (RP). La caracterización de estos sustratos se encuentra en la tabla 3.8, 3.9 y 3.10.

Según la figura 3.36, la tasa de producción de biogás se incrementa con el aumento de COV. Otra observación revela que las tasas de producción de biogás y de metano son proporcionales a COV alimentado en el intervalo de 1,77 – 5,32 (g L⁻¹d⁻¹). La reducida dispersión de los resultados (barras de error) indica que la tasa de producción de biogás y de metano es bastante reproducible o estable.

A comparar los resultados de la mezcla de PC-0+RP y de PC-0+FS para el mismo COV (3,5 g L⁻¹d⁻¹) y el mismo volumen de digestor. La tasa de producción de biogás y de metano para las dos mezclas es relativamente semejante para la misma COV. Los valores de tasa de producción de biogás de PC-0+RP y de PC-0+FS es 1,371 L L⁻¹d⁻¹ y 1,209 L L⁻¹d⁻¹ respectivamente, la tasa de producción de metano es 0,801 L L⁻¹d⁻¹ y 0,785 L L⁻¹d⁻¹ respectivamente. Se observa que para la misma COV, la mezcla PC-0+RP presenta resultados ligeramente superiores a los obtenidos por los PC-0+FS.

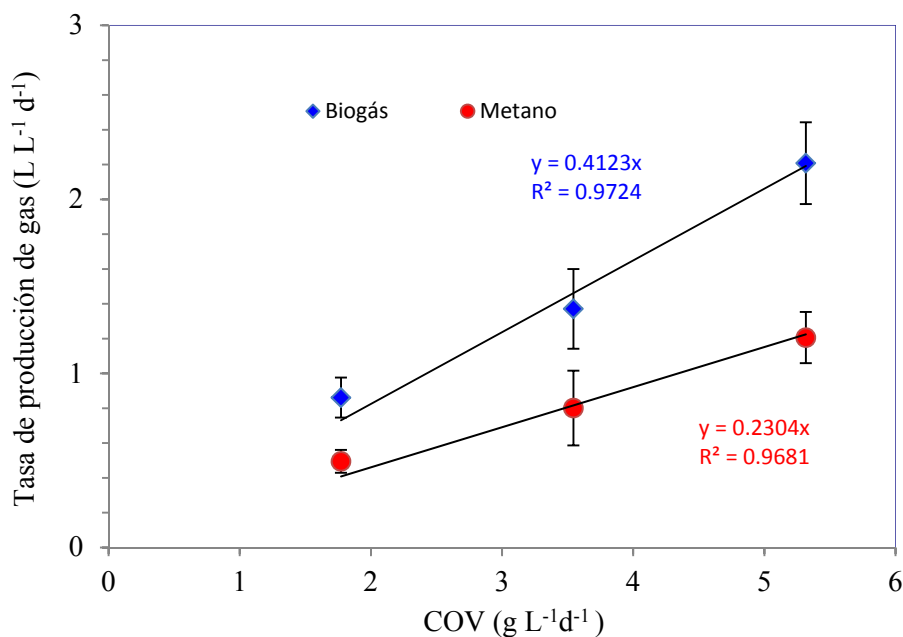


Figura 3.36. Tasa de producción de biogás y de metano en función de COV

3.2.4.3. Producción específica de biogás y de metano

La figura 3.37 representa la variación de la producción específica de biogás y de metano y muestra que el PEB y PEM se mantiene relativamente constante con el aumento de la COV en el rango de 1,77 – 5,32 (g L⁻¹d⁻¹) los valores promedio de PEB y de PEM son del orden de 0,428 L g⁻¹ y 0,243 L g⁻¹, respectivamente.

En Arhoun et al. (2013) se informa de que la producción específica de biogás y de metano de RP presentan un valor promedio de 0,477 L g⁻¹ y 0,210 L g⁻¹, respectivamente, con un contenido de CH₄ del 44 %. De hecho, los residuos de pera se caracterizan por el bajo valor de pH y contienen una gran cantidad de azúcares simples. Además, los residuos de fruta son muy ricos en materia orgánica fácilmente biodegradable, lo que afecta al rendimiento de la digestión anaerobia y reduce el contenido de CH₄ en el biogás (Scano et al., 2014). Por consiguiente, la co-digestión entre PC-0 y RP mejora el contenido de metano del 44 al 57%. Al comparar el PEM de PC-0+RP con los dos residuos por separado, se puede observar una diferencia entre PC-0, RP y PC-0+RP. Finalmente, para la mezcla PC-0+FS, la PEM es similar la de la mezcla PC-0+RP. En la tabla 8 se compara los diferentes rendimientos de PC-0, RP, PC-0+RP y PC-0+FS.

La introducción del co-sustrato a los purines de cerdo, claramente ha mejorado la producción específica de biogás y de metano en comparación con el sustrato único, generando una producción 1,84 y 1,54 veces mayor que la digestión de PC-0 solo.

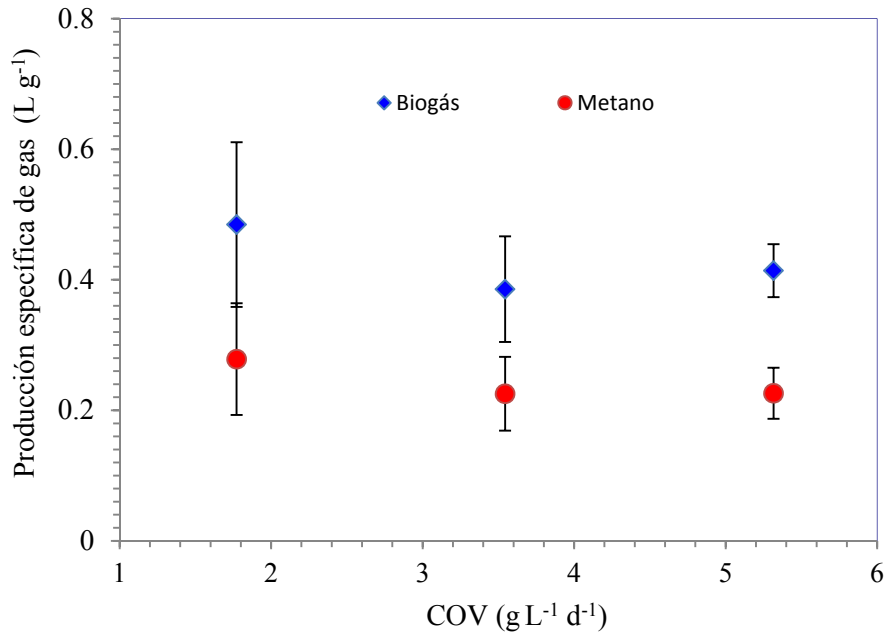


Figura 3.37. Producción específica de biogás y de metano en función de COV

Tabla 3.11. Rendimiento de producción de biogás y de metano de diferentes de residuos.

	PC-0	RP	PC-0+FS	PC-0 + RP
Producción específica de biogás (L g ⁻¹)	0,232 ± 0,032	0,477 ± 0,022	0,382 ± 0,029	0,428 ± 0,025
Producción específica de metano (L g ⁻¹)	0,158 ± 0,026	0,210 ± 0,014	0,249 ± 0,019	0,243 ± 0,015

3.2.4.4. Evolución de amonio y de pH

En la figura 3.38 se muestran la concentración de amonio en la fracción líquida del digestato y los valores finales de pH después de alimentar los diferentes COV. El pH es una variable fundamental en los sistemas anaerobios e incluso de diagnóstico de estabilidad del digestor, el rango óptimo para las bacterias metanogénicas oscila entre 6,8 y 7,2 (Ward et al., 2008). Las variaciones del valor medio del pH durante 24 horas con la evolución de carga orgánica (COV) se sitúan en el rango de 7,1-7,3 que está en el rango adecuado para las bacterias metanogénicas. La co-digestión contribuye a la regulación de

pH y evita los problemas del carácter ácido de los residuos de la pera, que produce una inhibición por ácidos grasos volátiles (Arhoun et al., 2013).

En cuanto a la concentración de NH_4^+ en el digestato y después de cada de COV, se puede observar que con el aumento de COV, se incrementa la concentración de NH_4^+ , pero después de la primera COV, se mantiene constante, esto le da cierta estabilidad para la producción de biogás y de metano. La adición de RP ocasiona la dilución de la concentración de amonio. Sin embargo, se detectaron incrementos significativos respecto a la concentración inicial de NH_4^+ en la mezcla. El aumento de la concentración de amonio es probablemente debido a la degradación de proteínas en la etapa de hidrólisis.

La co-digestión de RP con PC-0 reduce la concentración de NH_4^+ de entrada al digestor y evita posibles problemas de inhibición por altas concentraciones de amonio. Por lo tanto, se puede concluir, que existe un efecto sinérgico positivo por la co-digestión de PC-0 y RP. Además, la co-digestión aumenta la producción específica de metano, por lo tanto, la viabilidad económica de las plantas de digestión anaerobia.

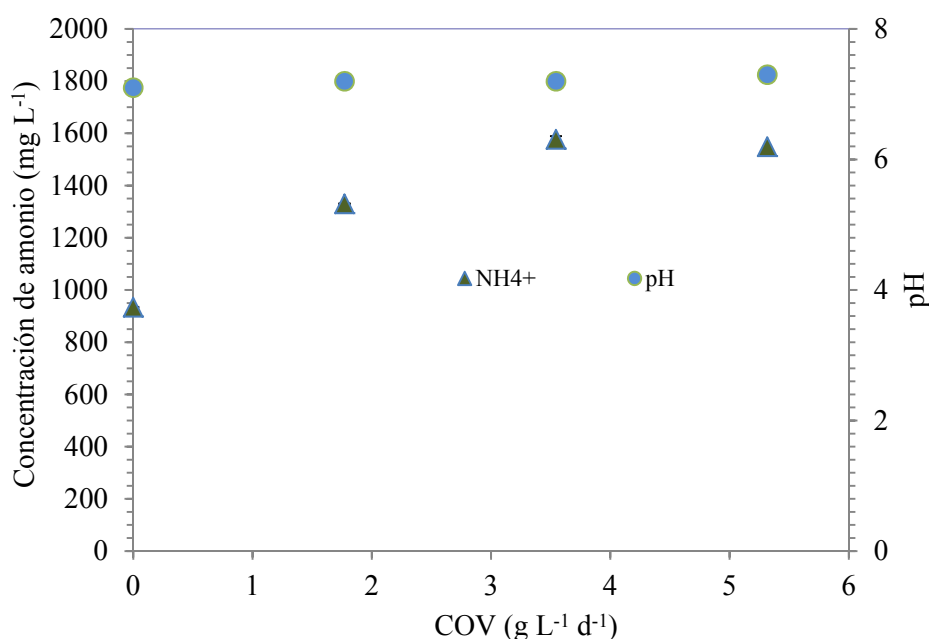


Figura 3.38. Evolución de amonio y de pH en función de COV

3.3. Codigestión de residuos de fruta y purines de cerdo

Los purines de cerdo, dada su alta dilución, contienen una baja cantidad de sólidos (0,2-7%) por lo que la producción de biogás en instalaciones que únicamente tratan estos residuos, resulta habitualmente insuficiente para hacerlas viables económicamente. Las soluciones para la gestión de los purines pasan por el incremento en la productividad de la biometanación, para lo que la codigestión o tratamiento conjunto de diferentes residuos, es la solución más factible, ya que no sólo incrementa el rendimiento de los digestores y la eficiencia del proceso biológico, sino que también permite centralizar en una sola instalación el tratamiento de diferentes residuos, sin olvidar que, aparte de la producción de biogás, es posible obtener un codigestato de interesantes propiedades fertilizantes. En definitiva, la codigestión permite la obtención de beneficios tanto económicos como medioambientales.

El objetivo principal de esta investigación es estudiar el efecto de la co-digestión de los purines de cerdo y los residuos de fresa sobre la capacidad de tratamiento de digestores anaerobios. Un aspecto importante a tener en cuenta en este estudio es que es posible disponer durante todo el año de abundante cantidad de purines de cerdo mientras que la producción intensiva de fresa se reduce a una corta temporada del año en la que se generará una producción importante tanto de residuos como del propio fruto. Por lo tanto, la optimización de ratio de residuo de fresa y de purines de cerdo resulta fundamental cuando se quiere tratar una cantidad grande de residuo de fresa en un corto periodo de tiempo

Así pues, el estudio se ha dividido en dos partes: Este estudio se divide en dos partes. En la primera, se realiza la digestión anaerobia de los residuos de fresa bajo condiciones mesófilicas para explorar su carga orgánica máxima. Luego, en la segunda parte de este estudio, se realizó con la misma carga COV en la que se produjo la inestabilidad del digestor estudiada en la primera parte y se analizó la co-digestión de residuos de fresa (RF) y de purines de cerdo (PC) a diferentes proporciones (RF/PC) para determinar la relación óptima para la producción de biogás y estabilidad del digestor .

3.3.1. Metodología

3.3.1.1. Sustratos e inóculo

Los residuos de fresa (RF) fueron obtenidos de un supermercado local y los purines de cerdo (PC) procedían de una granja de escala mediana (38.000 cerdos/año) de la

provincia de Málaga (España) que luego fueron almacenados a 4 °C. Por su parte, los lodos digeridos (inóculo) se obtuvieron de la salida de un digestor anaerobio de los existentes en la EDAR de Guadalhorce (Málaga).

3.3.1.2. Procesado

Para los ensayos de la primera parte, como ya se ha indicado, se trabaja únicamente con residuos de fresa. Para cada ensayo, se cortan inicialmente 500 g de RF en trozos pequeños antes de ser triturados con una batidora durante 5 minutos, a fin de reducir el tamaño de residuo. Los ensayos se iniciaron después 72 h de cargar el digestor con los lodos digeridos, para que las bacterias recuperen su actividad biológica, comenzando por el valor más bajo de la carga orgánica (COV). Cada experimento se repite tres veces, y después de tres días consecutivos, se deja un día adicional sin alimentación, antes de aumentar la COV a otra superior. Este procedimiento de subir la COV de manera secuencial se repite hasta que la carga COV alcanza un valor para el que los procesos biológicos se vuelven inestables.

En los ensayos de la segunda parte, se investigó la codigestión de residuo de fresa y purines de cerdo, con nueve relaciones RF/PC (basado en % SV (w/w) comprendidas entre: 0:100, 50:50, 65:35, 75:25, 80:20, 85:15, 89:11, 92:8 y 100:0). Para los diferentes RF/PC, el reactor trabajó a un valor de carga COV constante de 5,5 g L⁻¹d⁻¹. Dicho valor se corresponde con el utilizado cuando se produjo el fracaso del proceso biológico utilizando únicamente RF como monosustrato.

3.3.2. Caracterización de inócula y de los sustratos

Las características principales de los residuos de fresa (RF), los purines de cerdo (PC) y el inóculo (lodo digerido) se recogen en la tabla 3.12. Como puede verse, el contenido en C, H, O de los RF fueron superiores a los de los PC, mientras que, por el contrario, el contenido de N fue mucho menor, lo que determina que existan grandes diferencias la relación de C/N de los dos residuos (27,8 de los RF frente a 8,56 de los PC). Asimismo, la ratio SV/ST es superior para los RF (0,96) que para los PC (0,65) lo que indica que los primeros contienen más materia orgánica digerible. Igualmente, el residuo de fresa contiene unas DQO_T y DQO_S de aproximadamente tres veces superiores a la de los purines. Por último, existen diferencias importantes con respecto al valor del pH, mucho más ácido (pH ≈ 3,6) en el residuo de fresa que en los purines (pH ≈ 7,4), cuyas características, en muchos aspectos, son muy parecidas a las del inóculo.

Tabla 3.12. Principales características de los sustratos utilizados para la digestión anaerobia

<i>Parámetro</i>	<i>Inóculo</i>	<i>Residuo de fresa (RF)</i>	<i>Purines de cerdo (PC)</i>
C (%)	32 ± 1	47,0 ± 0,4	23,2 ± 0,5
H (%)	4,56 ± 0,16	4,44 ± 0,01	3,9 ± 0,2
N (%)	4,90 ± 0,03	1,69 ± 0,04	2,71 ± 0,02
O (%)	26,4 ± 0,1	44,1 ± 0,3	27,6 ± 1,2
S (%)	1,20 ± 0,03	0	1,03 ± 0,12
C/N	6,53	27,8	8,56
pH	7,4	3,6	7,4
DQO _T (g L ⁻¹)	15 ± 2	53,6 ± 0,5	16 ± 3
DQO _S (g L ⁻¹)	4,3 ± 0,4	43,5 ± 0,1	13,4 ± 0,5
ST (%)	2,05 ± 0,05	5,92 ± 0,05	2,60 ± 0,10
SV (%)	1,43 ± 0,05	5,5 ± 0,02	1,70 ± 0,10
SV/ST	0,59	0,96	0,65

3.3.3. La digestión de residuo de fresa como mono-sustrato

3.3.3.1. Tasa de producción de biogás y de metano

La figura 3.39 muestra la tasa de producción de biogás y de CH₄ (volumen de biogás o CH₄ que se producen cada día por unidad de volumen de lodo en el digestor) para las diferentes cargas COV exploradas. En esta sección, los ensayos se repiten tres veces y las barras de error representan el doble de las desviaciones estándar. El reactor se alimenta con una carga COV progresiva, empezando con 0,55 (g L⁻¹d⁻¹) y se prolongó hasta que la carga alcanza una tasa de producción de biogás inestable o cesa 5,5 (g L⁻¹d⁻¹).

Como se puede observar, los resultados experimentales indican que la producción de metano y de biogás es proporcional a la carga COV hasta alcanzar un valor aproximado de 4,4 (g L⁻¹d⁻¹), si bien después de alimentar una carga COV superior de 5,5 (g L⁻¹d⁻¹), la tasa de producción de biogás y CH₄ disminuye considerablemente, este comportamiento está relacionado con la inhibición y por consiguiente, la inestabilidad del digestor. Siles et al. (2013) han estudiado el efecto del pretratamiento del extrusado de fresa mediante cribado y dilución de forma que la carga orgánica alcanzada sin pretratamiento está en el rango 0,58 – 2,47 (g L⁻¹d⁻¹) mientras que con pretratamiento alcanza 2,47-3,51 (g L⁻¹d⁻¹).

En cualquier caso, estas cargas orgánicas son inferiores a los valores observados en este estudio.

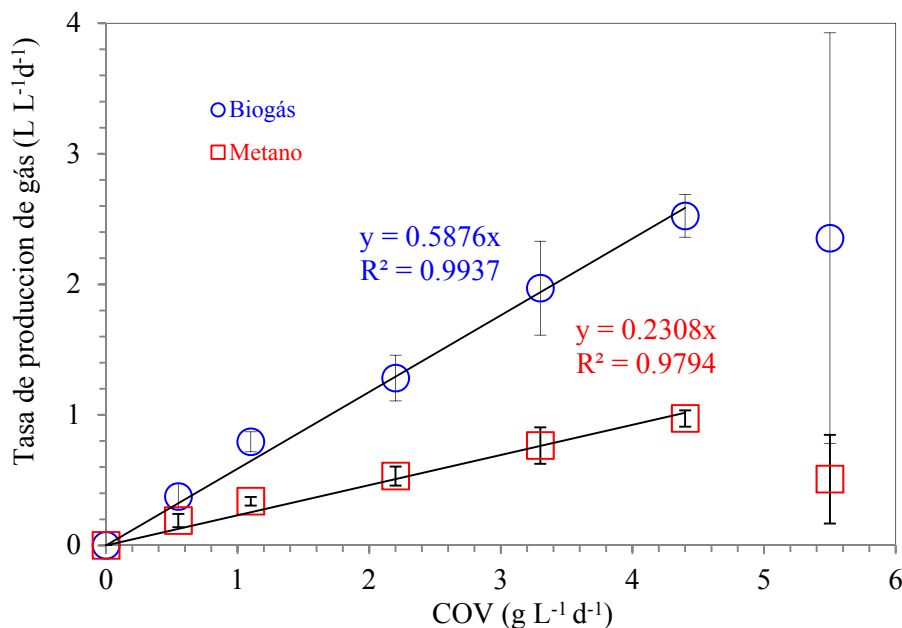


Figura 3.39. Tasa de producción de biogás y CH₄ para diferentes cargas COV.

3.3.3.2. Producción específica de biogás y de metano

La producción específica de metano (PEM) se refiere a la capacidad de un residuo de producir metano y permite comparar dos tipos de residuos, y viene definida por el volumen de metano producido en relación a la masa de sólidos volátiles a la entrada del digestor. Por su parte, la producción específica de biogás (PEB) indica la información sobre la estabilidad del sistema, pero no permite comparar diferentes residuos. La figura 3.40 representa la variación de la producción específica de biogás y de metano en función de la carga COV y muestra que dichos parámetros se mantienen relativamente constante con el aumento de la carga hasta 4,4 (g L⁻¹d⁻¹) alcanzándose para PEB y PEM los valores de 0,588 L g⁻¹ y 0,231 L g⁻¹ respectivamente. En este sentido, el valor de PEM se sitúa en el intervalo de rendimientos encontrado para diferentes residuos de fruta (Gunaseelan, 2004; Siles et al., 2013).

También puede verse como para una carga COV de 5,5 (g L⁻¹d⁻¹), ambas producciones específicas PEB y PEM disminuyen hasta valores de 0,427 L g⁻¹ y 0,092 L g⁻¹ respectivamente, incluso se puede observar que las barras de error son muy importantes lo que muestra que el sistema es inestable a este valor de carga COV.

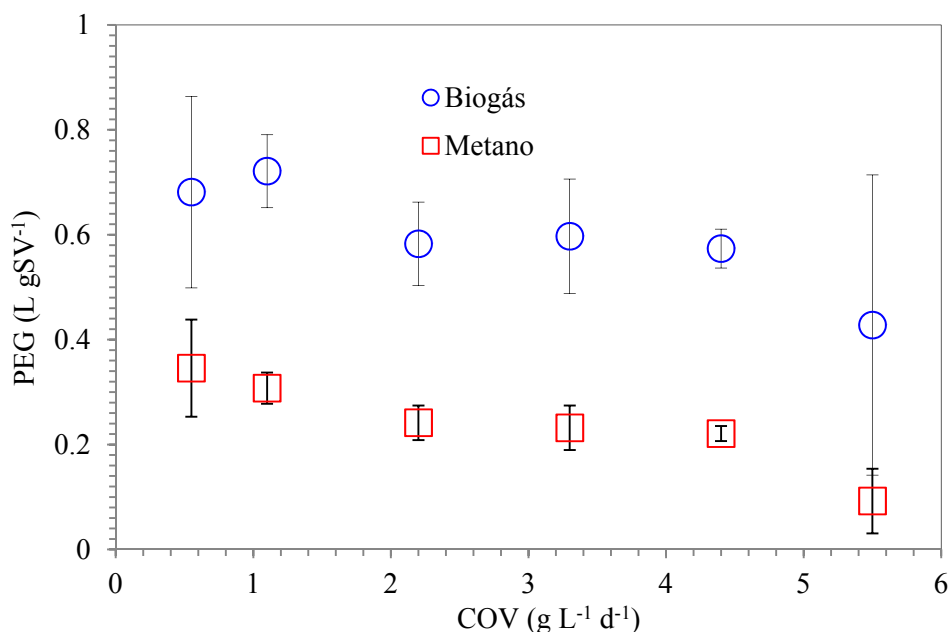


Figura 3.40. Producción específica de biogás y de CH_4 para diferentes cargas COV

3.3.3.3. Evolución de pH

El pH es uno de los parámetros que afectan de forma importante al proceso de la digestión anaerobia y su alteración es un índice de problemas de estabilidad en el digestor. En la figura 3.41, se presenta la evolución del valor de pH promedio para cada ensayo por triplicado. Tal como se puede observar, los valores de pH al final de las 24 h, para los ensayos de carga COV entre 0,55 y 4,4 ($g\ L^{-1}\ d^{-1}$), son casi constantes, con valores cercanos a 7,4.

La tendencia a lo largo de las 24 h es bastante similar para las cargas COV indicadas, observándose que los valores de pH disminuyen rápidamente después de la alimentación, para recuperarse luego a niveles normales. Para el ensayo de un valor de la carga COV alta (5,5 ($g\ L^{-1}\ d^{-1}$)), en lugar de los valores promedios de los tres ensayos, los resultados se presentan para cada ensayo: en el primer día, el valor de pH mínimo fue 6,33, disminuyendo el segundo día a 5,88 que ya no volvió a valores neutrales, para, de esta forma producirse el tercer día el colapso del digestor.

La explicación a esta inhibición cuando se utiliza una carga orgánica alta se debe a que los residuos pobres en celulosa generan los ácidos grasos volátiles rápidamente y un aumento de su concentración provoca una rápida acidificación del sistema (Bouallagui et al., 2005; Mata-Alvarez et al., 1990). En el caso particular de la digestión anaerobia de

extrusionado de fresa, aparece la desventaja adicional de una alta concentración de lignina, que se concentra principalmente en los gránulos (Siles et al., 2013). Debe indicarse que la lignina libera compuestos fenólicos en condiciones anaeróbicas, que son bien conocidos como inhibidores de la propia digestión (Chen et al., 2008).

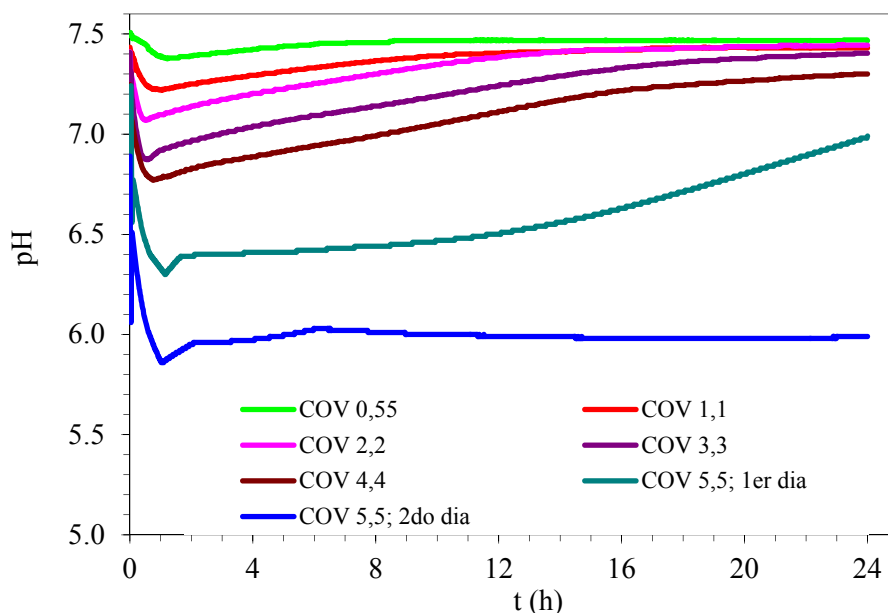


Figura 3.41. Evolución de los valores de pH diariamente para diferentes cargas COV

3.3.3.4. pH y la concentración de metano

La figura 3.42 muestra los valores de pH finales y la concentración de CH_4 en función de la carga orgánica aplicada (COV). Como se puede ver, el pH final del digestor alimentado con residuos de fresa (RF) permanece aproximadamente constante para todas las cargas alimentadas en el rango de 0,55 y 4,4 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), con un valor medio de 7,4, que si sitúa en el rango adecuado para la digestión anaerobia (Ward et al., 2008). Para la COV 5,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), el valor de pH disminuye a un valor de $6,49 \pm 0,71$. Esta disminución, como se ha indicado anteriormente, puede ser debida a la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV) para las cargas orgánicas altas.

La concentraciones de CH_4 y de CO_2 están relacionadas con los valores de pH, en la figura 3.42, en la que se puede observar como la concentración de metano en el biogás se mantiene relativamente constante en el rango de la carga COV de 0,55 a 4,4 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), que demuestra que el proceso es estable. Nuevamente para una carga COV de 5,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), se produce una reducción en la concentración de metano ($21,57 \pm 13,66 \%$), lo que indica la

aparición de inhibición del sistema biológico. Estos resultados demuestran como los valores finales de pH están estrechamente relacionados con los de producción de metano.

La explicación hay que buscarla en que al disminuir los valores de pH, el sistema químico de la solución acuosa de H_2CO_3 , HCO_3^- y CO_3^{2-} se desplaza hacia el predominio del ácido carbónico, que se libera a la fase gaseosa como CO_2 , desde donde se evacua a través del sistema de recuperación de biogás, dejando de estar disponible para los microorganismos. Además, las bacterias metanogénicas requieren un pH cercano a la neutralidad. Por lo tanto, si los valores de pH se vuelven ácidos, la concentración de CH_4 disminuye y, eventualmente, la actividad biológica falla (Arhoun et al., 2013).

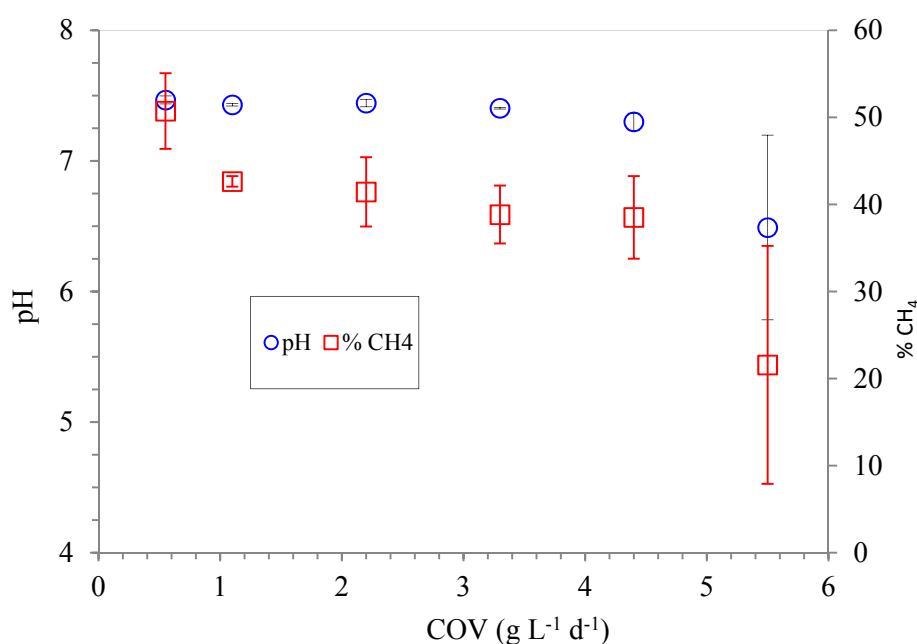


Figura 3.42. pH y la concentración de CH_4 para diferentes cargas COV

3.3.3.5. Potencial redox

Los procesos microbianos son siempre acompañados con reacciones redox, reacciones a partir de las que los microorganismos obtienen la energía química necesaria para su mantenimiento y su crecimiento. En el digestor anaerobio, es necesario un potencial redox por debajo de -300 mV (Gerardi, 2003).

La figura 3.43 muestra los valores finales de potencial Redox (PR) para las distintas cargas COV ensayadas. Como se puede observar, el valor de PR inicial es de -435 mV (sin alimentación) aunque al aumentar la carga el valor de PR aumenta ligeramente al final de

cada periodo de 24 h con una tendencia lineal. En el rango de 0,55 a 4,4 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), cada ensayo se repite tres veces, Las barras de error indican que el sistema es bastante estable, sin embargo para una carga COV de 5,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), los resultados finales después de 24h fueron -334 mV para el primer día y -218 mV para el segundo. Estos resultados permiten apreciar una clara relación entre el PR, el pH y la concentración de CO_2 en el biogás, el cual es consistente con los resultados mostrados por Blanc and Molof (1973).

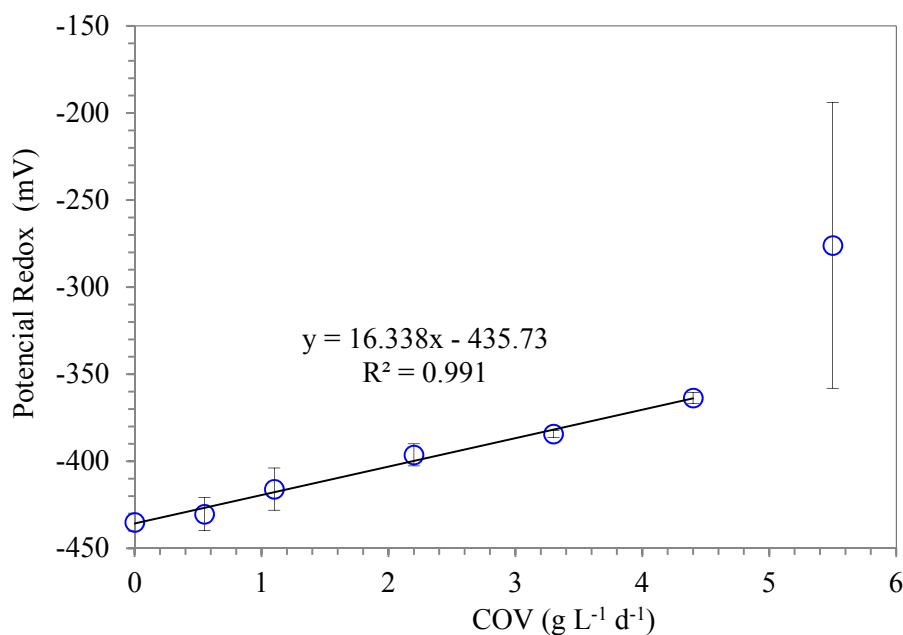


Figura 3.43. Potencial redox para diferentes cargas COV

3.3.3.6. Eliminación de sólidos volátiles

La eliminación de sólidos volátiles en el digestor es muy importante para evaluar tanto la producción de biogás, como la biodegradabilidad del residuo utilizado. En la figura 3.44 se muestra la eliminación de sólidos volátiles en función de la carga orgánica alimentada que como se puede observar se encuentra en torno al 80%, manteniéndose relativamente constante sin cambio significativo con el aumento de la carga orgánica. En caso de la biometanización de extrusionado de fresa en reactor batch, la eliminación de los sólidos volátiles alcanzaba un valor de 87% (Siles et al., 2013). Estos resultados están de acuerdo también con otros estudios sobre la digestión anaerobia FVW, que fueron reportados por (Ganesh et al., 2014).

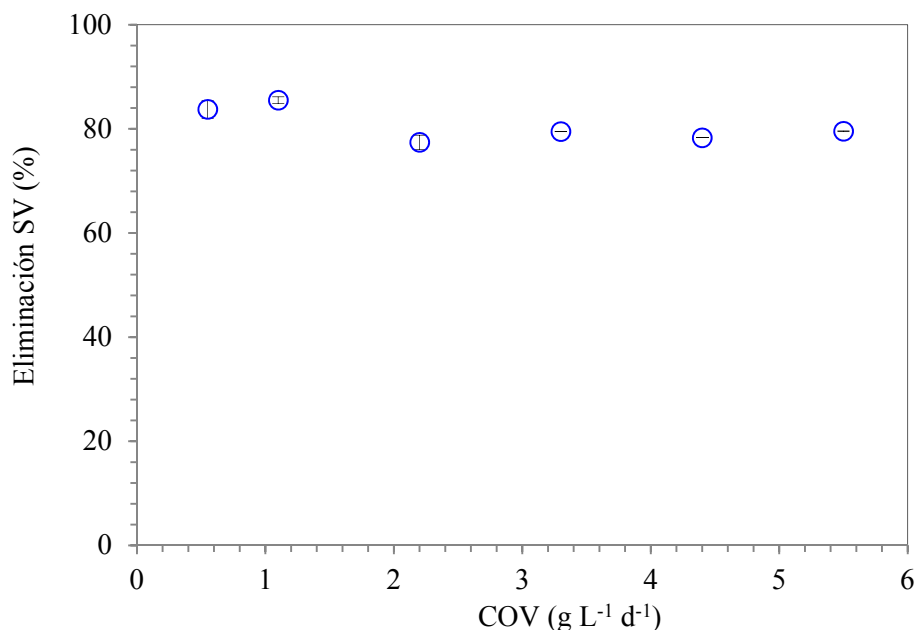


Figura 3.44. Eliminación de SV para diferentes cargas COV

3.3.4. La codigestión de residuos de fresa con purines de cerdo

Aunque la digestión anaerobia de los residuos de fresa, permite valorar este residuo para generar bioenergía, la estabilidad, la cantidad y la calidad del biogás acompañado con una elevada capacidad de tratamiento del digestor, son siempre los principales objetivos a alcanzar. Frente a ello, la desestabilización del proceso por inhibición a causa de los ácidos grasos volátiles y como consecuencia una disminución de pH es un grave problema. Una de las alternativas para superar este problema, es la codigestión con sustratos que tienen alta capacidad amortiguadora, lo que permite por otra parte diluir los compuestos tóxicos e inhibidores, equilibrar el balance de nutrientes y aumentar el rendimiento del digestor.

Los purines de cerdo (PC) son uno de los mejores candidatos posibles para ser codigeridos con los residuos de frutas y verduras (FVW) debido a su alto contenido en nitrógeno. Dado que la digestión anaerobia de los PC es frecuentemente inhibida por el alto contenido de amonio y que los contenidos en nitrógeno y fósforo de los FVW suele ser bajos, se ha propuesto la digestión conjunta con residuos con alto contenido de N y P. Según la bibliografía consultada, el tratamiento individual de los purines de cerdo mediante la digestión anaerobia no es viable debido a su bajo contenido en materia biodegradable (Ferreira et al., 2012), además de la elevada concentración de inhibidores, como amonio (Chen et al., 2008; Rajagopal et al., 2013).

Estos resultados muestran una clara sinergia en la estabilidad y la producción de metano entre los purines de cerdo y los residuos de fresa. Dicha sinergia esta debida por un lado a que los purines de cerdo aumentan la capacidad tampón del digestor y por lo tanto la estabilidad del sistema, por el otro lado, los residuos de fresa aportan la materia orgánica biodegradable para aumentar la producción de biogás y de metano.

La evaluación de la viabilidad del proceso de la codigestión se ha llevado a cabo mediante el seguimiento de pH, potencial redox, la producción de biogás y de metano y la eliminación de solidos volátiles.

Los resultados de la primera parte de este estudio mostraron que los residuos de fresa son un buen sustrato potencial para la producción de biogás, pero se produce inhibición del digestor por el aumento de AGV a cargas orgánicas elevadas

Una vez que se ha obtenido el valor de la carga orgánica en la que la digestión anaerobia de RF se vuelve inestable, en esta segunda parte del estudio, la codigestión de RF y PC se investiga a un valor constante de COV de 5,5 ($\text{g L}^{-1}\text{d}^{-1}$). Para ello, se ensayó un conjunto de experimentos con la misma carga orgánica, pero a diferente ratio de RF/PC, incluyendo los experimentos de los RF y de los PC como monosustratos.

La tabla 3.13 presenta las principales características de las mezclas. Como se puede observar los RF y los PC muestran unas características complementarias con respecto a varios parámetros como el valor del pH y la relación C/N. Los RF proporcionan mayores ratios SV/ST, DQO_T y DQO_S y, en consecuencia, una mayor producción de biogás, mientras que los PC proporcionan más nitrógeno. Como puede verse en la tabla 3.13, la relación SV/ST aumenta con la ratio RF/PC.

Tabla 3.13. Características de las materias primas en la proporción de mezcla de diferentes residuos de fresas y de purines de cerdo (RF:PC)

RF:PC	pH	ST (%)	SV (%)	SV/ST	C/N	DQO _T (g L ⁻¹)	DQO _S (g L ⁻¹)
PC (0:100)	7,4	2,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,65	8,56	16 ± 3	13,4 ± 0,5
50:50	6,36	3,15 ± 0,2	2,38 ± 0,1	0,76	15,95	28,9 ± 1,5	21,1 ± 0,2
65:35	5,86	3,61 ± 0,01	2,85 ± 0,01	0,79	19,24	32 ± 0,34	23,4 ± 0,4
75:25	5,36	3,9 ± 0,02	3,19 ± 0,01	0,82	21,1	35,5 ± 0,3	28,7 ± 0,5
80:20	5,01	4,14 ± 0,10	3,63 ± 0,01	0,88	22,3	37,8 ± 0,23	32,8 ± 0,7
85:15	4,53	4,67 ± 0,02	4,17 ± 0,01	0,89	23,75	39,8 ± 1	34,8 ± 0,8
89:11	4,31	5,02 ± 0,03	4,49 ± 0,03	0,90	24,89	47,4 ± 0,73	36,6 ± 0,7
92:8	4,1	5,35 ± 0,01	4,86 ± 0,01	0,91	25,54	50 ± 1	40,4 ± 0,6
RF (100:0)	3,5	5,92 ± 0,05	5,5 ± 0,02	0,93	27,81	53,7 ± 1,5	43,5 ± 0,1

3.3.4.1. Tasa de producción de biogás y de metano

Los resultados de la tasa de producción de biogás y de metano versus SV/ST se presentan en la figura 3.45. Como puede observar, la tasa de producción de biogás y de metano aumentan con la ratio RF/PC, obteniendo el valor máximo para una ratio de RF/PC de 85/15, prácticamente la misma que las tasas alcanzadas para las ratios superiores de 89/11 y 92/8).

Las barras de error, indican que los experimentos son bastante reproducibles, incluso a un ratio RF/PC de 92/8, por lo que el sistema muestra una estabilidad importante, especialmente cuando se compara con el experimento de los RF como único sustrato. Por lo tanto, el comportamiento sinérgico es claro, ya que la codigestión ha mejorado la cantidad y la calidad del biogás producido, en comparación con la digestión anaerobia de los residuos utilizados como monosustrato. Por otra parte, se puede tratar una carga COV elevada sin que existan problema de estabilidad en el digestor.

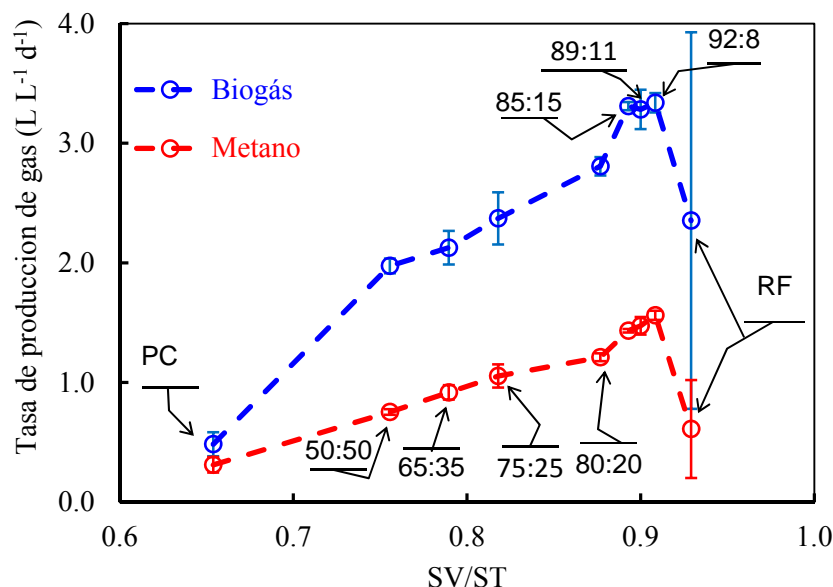


Figura 3.45. Tasa de la producción de biogás y CH_4 para diferentes ratios (RF/PC) para diferentes SV/ST

Durante la codigestión de ambos residuos, los purines proporcionan la capacidad amortiguadora y otros nutrientes (P, K), mientras que el residuo de la fresa proporciona un alto contenido de carbono. El resultado es un mayor equilibrio en la relación C/N y una reducción del riesgo de la inhibición por amonio y por acidificación (Hashimoto, 1983; Kafle and Kim, 2013). Además, la introducción de materia orgánica biodegradable en los digestores puede aumentar considerablemente la producción de biogás, consecuencia principalmente del aumento de la tasa de materia orgánica biodegradable (Liu et al., 2009; Zhang et al., 2007).

Es bien sabido que uno de los principales problemas para la codigestión reside en el equilibrio de la relación C/N (Astals et al., 2012). De hecho, los cosustratos ideales para los purines de cerdo, caracterizados por su alto contenido de nitrógeno y alta alcalinidad, son los residuos que tienen una alta relación C/N, como los residuos de FVW (Astals et al., 2012; Mata-Alvarez et al., 2000). En este sentido, Molinuevo-Salces et al. (2012) observó un mejor rendimiento del digestor cuando se unen la alta capacidad amortiguadora de los purines de cerdo con la alta relación C/N suministrada por los residuos vegetales.

La composición elemental de los RF muestra una alta concentración de carbono (47%) y una baja concentración de nitrógeno (1,69%) en comparación con los PC (C: 23,2% y N: 2,71%). Esto está relacionado con las diferencias en la capacidad

amortiguadora de los residuos, que es mucho mejor para los PC. Por otra parte, la relación C/N cuando se utilizan los RF como monosustrato o la mezcla de ambos residuos con una relación RF/PC 92:8, es muy similar si bien las diferencias observadas en los resultados obtenidos son muy importantes. La figura 3.46 muestra la tasa de producción de biogás en función de las relaciones C/N. Como se puede observar, al aumentar la ratio RF/PC, aumenta a su vez la relación C/N y por lo tanto la tasa de producción de biogás y de metano, por lo que la presencia de ambos sustratos proporciona más beneficios que el simple equilibrio de nutrientes. La relación C/N óptima para la codigestión anaerobia de los residuos de fresa y los purines de cerdo se sitúa en el rango 23,75–25,8 parecido al recomendado en la bibliografía, 22-25 (Bouallagui et al., 2009) o 20-30 (Chen et al., 2015).

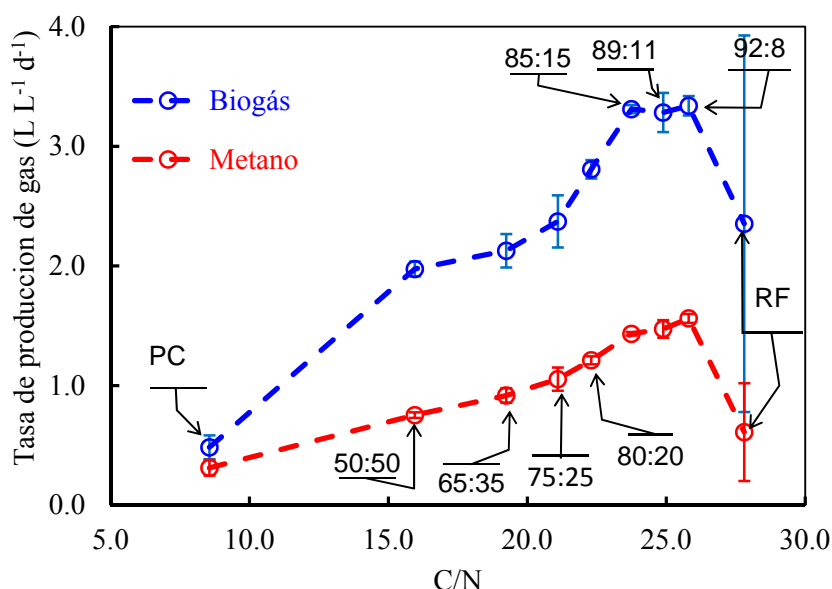


Figura 3.46. Tasa de la producción de biogás y CH_4 para diferentes ratios relaciones C/N

3.3.4.2. Producción específica de biogás y de metano

La capacidad del residuo de producir metano, se expresa en volumen de metano producido en relación a la masa de sólidos volátiles en la entrada del digestor.. La figura 3.47 representa la variación de la producción específica de biogás (PEB) y de metano (PEM) y permite comparar la capacidad de producción de metano entre los RF y los PC y de las diferentes mezclas, en las mismas condiciones. Como se puede observar, los PC tienen una producción específica de biogás y de metano baja ($0,088 \text{ L g}^{-1}$ y $0,056 \text{ L g}^{-1}$ respectivamente) en comparación con los residuos de fresa ($0,588 \text{ L g}^{-1}$ y $0,231 \text{ L g}^{-1}$

respectivamente cuando se utilizan como único sustrato, circunstancia que mejora con la codigestión de los dos residuos. Como se puede observar las producciones específicas de biogás y metano aumentan con el incremento de la ratio RF/PC, hasta alcanzar un valor máximo, para la ratio 85/15 de $0,602 \text{ L g}^{-1}$ y $0,261 \text{ L g}^{-1}$ respectivamente, lo que demuestra una buena sinergia, sobre todo si se comparan con los resultados alcanzados en el tratamiento individual de ambos residuos.

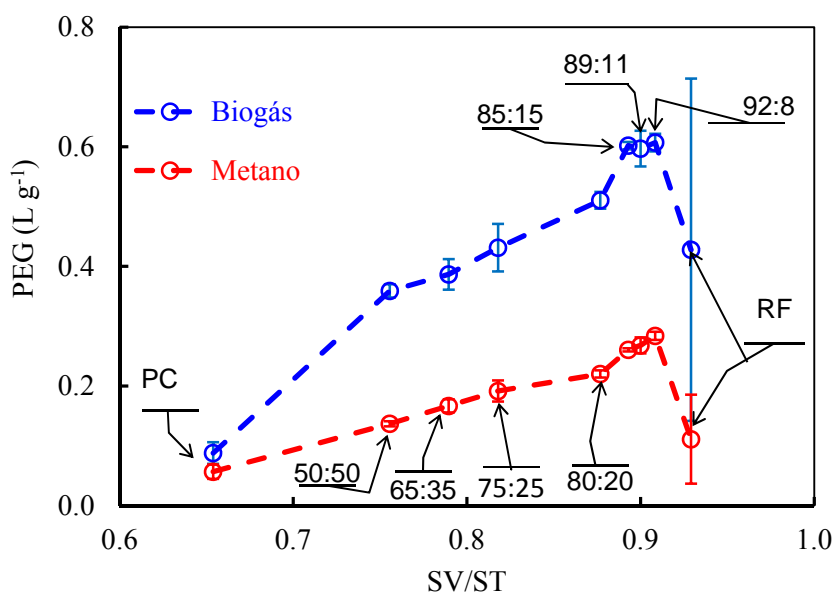


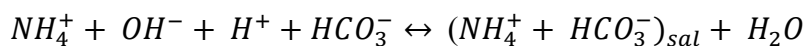
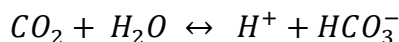
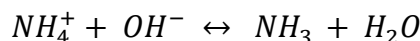
Figura 3.47. Producción específica de biogás y de CH_4 para diferentes ratios (RF:PC) versus SV/ST

3.3.4.3. Evolución de los valores de pH y de potencial redox

La estabilidad del proceso de codigestión se evalúa con el seguimiento basado en la evolución de pH. En la figura 3.48, los valores de pH del digestor se mantienen constantes durante todos los ensayos, con un valor medio de 7,6, valor que se sitúa dentro del intervalo óptimo habitual para las bacterias metanogénicas (Ward et al., 2008). En estos experimentos no se observan ninguna alteración con el cambio de la ratio RF/PC alimentado, circunstancia que indica que el digestor funciona con una gran estabilidad.

Esta capacidad amortiguadora se asocia generalmente con la abundancia de bicarbonatos y carbonatos en el sistema. De hecho, la presencia de un cosustrato que es rico en amonio, como los PC, y la presencia de bicarbonato en el digestor mejoran la capacidad tampón de pH, probablemente debido a la formación de una sal de amonio

(NH_4^+) con bicarbonato (HCO_3^-) (Lin et al., 2011; Serrano et al., 2013) según las siguientes ecuaciones:



Los resultados presentados en la figura 3.48 también indican que, a pesar de que el pH se mantiene estable, se puede observar que los valores de potencial redox (PR) aumentan con el aumento de la ratio RF/PC. En el caso de una relación RF/PC de 92:8 se observa que las barras de error son importantes en comparación con los otros ratios, lo que indica que el sistema no permanece tan estable como en los demás ratios. Por lo tanto, este parámetro puede ser considerado como una aviso de alerta indicando que el digestor se aproxima a una región donde pueden surgir problemas (Blanc and Molof, 1973).

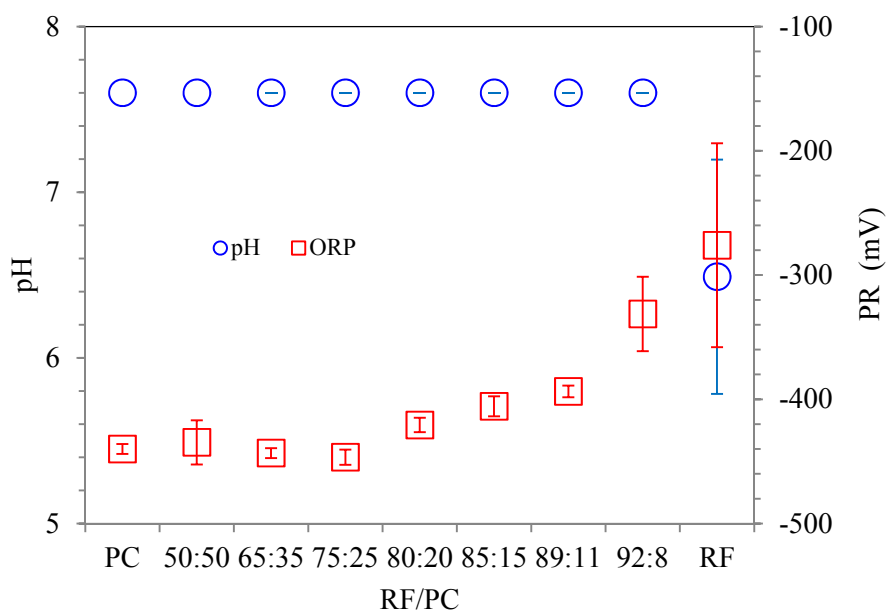


Figura 3.48. pH y el potencial redox valores en diferentes proporciones de residuo de fresa: purines de cerdo (RF:PC)

3.3.4.4. Eliminación de sólidos volátiles

Como ya se ha indicado, la eliminación de sólidos volátiles o la materia orgánica en el digestor es muy importante para evaluar la producción de biogás y la biodegradabilidad del residuo. En la figura 3.49 se muestra la eliminación de sólidos volátiles en función de

SV/ST. Como se puede observar, la eliminación aumenta con la ratio RF/PC, lo que puede atribuirse al aumento de la materia orgánica fácilmente biodegradable como consecuencia del aumento de los residuos de fresa en la mezcla. En cambio, los purines de cerdo, caracterizados por su alto contenido en agua y dado que la mayoría de la materia orgánica se encuentra en forma de fibra, no se degradan fácilmente, por lo que el 47% de eliminación de sólidos volátiles de los purines de cerdo es inferior al de las diferentes mezclas de RF y PC, las que se alcanza valores por encima del 69% a partir de la ratio de 85:15. Sin embargo estas eliminaciones son inferiores a la observada para el residuo de fresa como monosustrato donde se consigue una eliminación próxima al 80%.

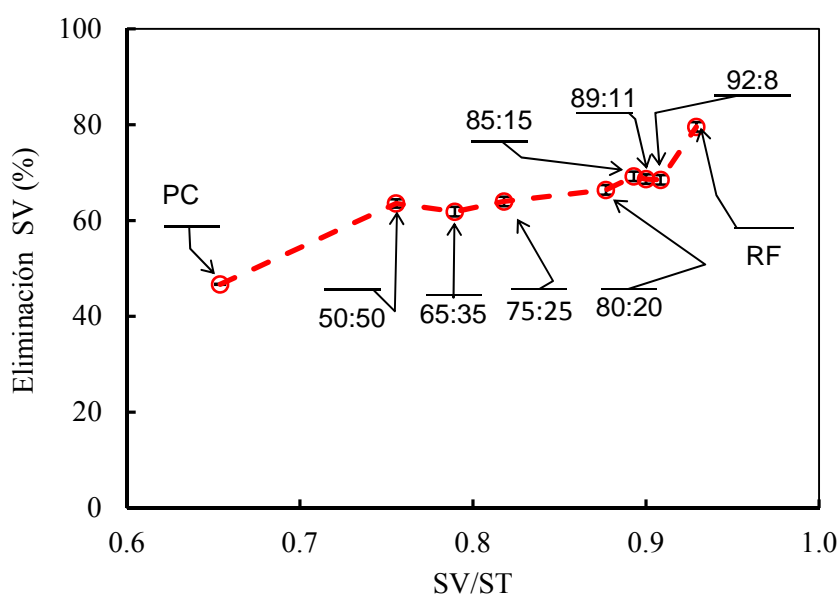


Figura 3.49. Eliminación de sólidos volátiles versus SV/ST

3.4. Codigestion de residuos de fruta y verdura y lodos mixtos de EDAR.

Estabilidad del digestor.

El objetivo de este estudio experimental pretende establecer la carga orgánica volumétrica (COV) óptima para el buen funcionamiento del proceso de la digestión anaerobia y para lograr la conversión eficiente de los residuos de fruta y de verdura (FVW) en biogás. En la primera sección de este estudio, el control del proceso se llevó a cabo mediante el monitoreo del volumen de FVW introducido en el digestor y de los parámetros de funcionamiento más importantes, tales como: la carga orgánica (COV), el pH, la tasa de producción de biogás y de metano, la producción específica de producción de biogás y de metano y la composición del biogás, y finalmente el tiempo de residencia hidráulica (TRH).

Como es bien sabido, la carga orgánica volumétrica (COV) es uno de los parámetros más influyentes en los digestores anaerobios, así como uno de los más importantes parámetros de diseño de los digestores en gran escala. Por esta razón, el estudio experimental se enfoca principalmente a identificar el valor óptimo de COV, capaz de lograr el mejor rendimiento en términos de la tasa de producción de biogás y contenido en metano.

En la segunda parte de este estudio, se investiga la posibilidad de la co-digestión anaerobia de los residuos de fruta y de verdura (FVW) y los lodos municipales mixtos (LMM) bajo condiciones mesofílicas y a un tiempo de retención hidráulico (TRH) constante (20 d). En principio, la co-digestión en una EDAR no debería requerir una disminución del tiempo de retención hidráulico (TRH) que se utiliza para la digestión anaerobia de los LMM, ya que por un lado el digestor existente presenta un volumen disponible que no se utiliza regularmente por la planta de depuración y por otro, porque se ha diseñado desde el principio para introducir otros residuos. Por supuesto, la carga COV por volumen de residuo es mayor en los residuos FVW, por lo que un aumento de la relación FVW/LMM, supone un incremento importante de la COV. Este aspecto, también se incluye en este estudio en el que analiza su influencia sobre el rendimiento y la estabilidad del digestor.

3.4.1. Metodología

3.4.1.1. Sustratos y inóculo

Los residuos FVW se obtienen de los rechazos del mercado central de frutas y de verdura de Málaga, que produce diariamente alrededor de 10 t de FVW. Para la caracterización de dichos residuos se procedió a la recogida de unos 25 kg de rechazos, que posteriormente fueron clasificados y pesados con objeto de determinar la composición recogida en la tabla 3.14. Una vez inventariados se procede a su corte, trituración y homogeneización, almacenándolos posteriormente a -20°C hasta su uso.



Figura 3.50 Etapas de preparación de residuo de FVW para la digestión anaerobia:

Recolección, (b) inventario, (c) reducción de tamaño

Tabla 3.14. Inventario de los residuos de fruta y verdura utilizados

<i>Residuo</i>	<i>% (w/w)</i>	<i>Residuo</i>	<i>% (w/w)</i>	<i>Residuo</i>	<i>% (w/w)</i>	<i>Residuo</i>	<i>% (w/w)</i>
melón	18,31	uvas	2,11	tomate	12,55	alcachofa	1,30
melocotón	17,88	mango	2,02	pepino	12,01	apio	1,18
melocotón*	7,45	higo	1,88	cebolla	3,41	batata	0,76
manzana	3,75	limón	1,59	patatas	2,44	perejil	0,57
nectarina	2,85	plátano	1,29	espinacas	1,88	maíz	0,36
naranja	2,60			lechuga	1,82		

* Melocotón Saturno

En cuanto a los lodos mixtos de depuradora (LMM), compuestos por una mezcla de los lodos de decantación primaria y secundaria junto al inóculo, fueron extraídos de una planta municipal de tratamiento de aguas residuales (EDAR) de Peñon del Cuervo (Málaga, España). Inmediatamente después de su recolección, los lodos LMM se homogeneizan y se envasan en frascos de plástico de 170 ml (figura 3.51) y luego se almacenan a -20 °C hasta su uso. EL inóculo se carga en el digestor como esta descrito en el apartado de Procedimiento experimental (2)



Figura 3.51. Envasado y almacenamiento de los lodos municipales mixtos

3.4.1.2. Procedimiento

La alimentación del reactor siguió el método de carga/descarga que consiste básicamente en la extracción del mismo volumen de lodos del reactor y se carga inmediatamente el mismo volumen de sustrato usando una jeringa de 100 ml

Inicialmente, el digestor fue alimentado con FVW empezando por la carga orgánica (COV) más baja. Todos los ensayos se repiten cinco veces. Después de cinco días consecutivos, se aumenta la (COV) a un valor superior. Este procedimiento de aumento se repite hasta que la carga orgánica COV alcance un valor en que el proceso biológico se hace inestable.

En la segunda parte de este estudio, se carga el digestor con un volumen constante (250 mL), ensayando seis ratio de FVW/LMM (v/v): 0:100; 20:80, 40:60, 60:40, 80:20 y 100:0). El aumento en la proporción de FVW en su mezcla con LMM representa un incremento en la COV desde 1,03 a 4,78 g L⁻¹d⁻¹. Todos los parámetros relevantes fueron seguidos durante 24 h. Cada experimento de los diferentes ratio se deja transcurrir 10 días antes de pasar a la siguiente ratio de FVW/LMM, por lo que la duración total del estudio fue de 60 días.

3.4.1.3. Predicción teórica de la producción específica de biogás y de metano.

Los métodos descritos a continuación están diseñados para determinar fácilmente la producción de metano de un sustrato a partir su composición química (Boyle, 1977; Nielfa et al., 2015), o a partir de la determinación de su demanda química de oxígeno DQO (Nielfa et al., 2015), con el fin de obtener resultados fiables con rapidez y obtener una ventaja económica. Estos métodos se aplican considerando que toda la materia orgánica se degrada, no diferenciando entre la parte biodegradable y no biodegradable, ni tampoco la parte de la materia orgánica biodegradable utilizada para el crecimiento de las bacterias

- **Demanda química de oxígeno**

El máximo potencial de metano puede ser calculado a partir de la DQO del sustrato, la ecuación (3.1) da el valor teórico de la producción de metano en condiciones de laboratorio.

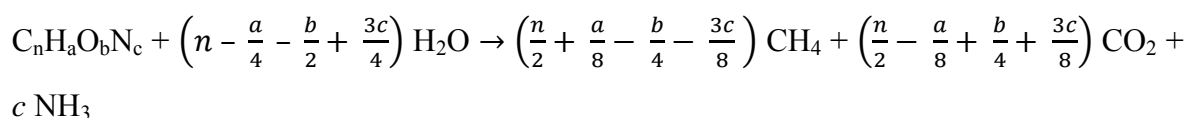
$$PEM_{DQOteo} = \frac{n_{CH_4} RT}{p SVañadido} \quad (3.1)$$

Donde PEM_{DQOteo} es la producción específica teórica de metano en condiciones de laboratorio, R es la constante de los gases ($R=0,0821/\text{atm mol K}$), T es la temperatura de reactor (308 K), p es la presión de operación aproximadamente (1 atm), SV añadido (g) son los sólidos volátiles del sustrato y n_{CH_4} es el número de moles determinado por la ecuación (3.2). La demanda química de oxígeno correspondiente a la oxidación de CH_4 implica que un mol de CH_4 (16 g) requiere 2 moles de O_2 (64 g) (es decir, se generan 64 g de demanda química de oxígeno) para su completa oxidación.

$$n_{CH_4} = \frac{DQO}{64 \left(\frac{g}{mol}\right)} \quad (3.2)$$

- **Análisis elemental (C, O, H y N)**

La ecuación estequiometría basada en la composición atómico de los residuos permite proporcionar resultados sobre la producción de biogás y de CH_4 (PEB_{CHNO} y PEM_{CHNO}), también se utiliza para calcular la composición de metano teórico teniendo en cuenta los elementos C, O, H y N. La presencia de las proteínas y la generación de amoníaco son consideradas en la ecuación (3.3) de Boyle.



$$PEM_{CHNO} = \frac{22,4(n/2 + a/8 - b/4 - 3c/8)}{12n + a + 16b + 14c} \quad (3.3)$$

(PEM_{CHNO} en condiciones normales, $P= 1\text{ atm}$ y $T=273\text{K}$)

3.4.2. Caracterización de inóculo y de los sustratos

Las principales características del inóculo, lodos municipales mixtos (LMM) y los residuos de fruta y verdura (FVW) utilizados se indican en la tabla 3.15. Como se puede observar, el contenido de N es mucho menor para el FVW que para el LMM, por lo que existen grandes diferencias en la relación C/N. La relación C/N óptima está en el rango de 20-30 (Chen et al., 2015). Además, los valores de ST y SV de FVW son superiores a los de los LMM, y también hay una diferencia importante entre los valores de pH. Destaca también el contenido de S de ambos residuos, ya que es 6 veces menor en los FVW que en los LMM, probablemente debido al empleo de $FeSO_4$ para mejorar las propiedades de sedimentación de los lodos.

Como consecuencia de estas diferencias, puesto que el volumen total alimentado diariamente al reactor permanece constante, cuando la relación de FVW aumenta, no solamente los sólidos totales alimentados aumentan, sino también la proporción de SV/ST se incrementa de 81,51 a 95,85. Tal como se esperaba, los valores de los SV y del DQO total y soluble son altos para todas las mezclas sobre todo para aquellos con mayores proporciones de FVW, dándose también un incremento de la carga COV de 1,03 a 4,78 g $L^{-1}d^{-1}$, por lo que los valores de pH disminuyen.

Tabla 3.15. Características de los sustratos utilizados en la digestión anaerobia.

	inóculo	LMM	FVW:LMM				FVW
			20:80	40:60	60:40	80:20	
COV (g L ⁻¹ d ⁻¹)	-	1,03	1,60	2,50	3,56	4,35	4,78
pH	7,2 ± 0,1	5,6 ± 0,1	5,24± 0,1	5,02 ± 0,1	4,74 ± 0,1	4,51 ± 0,1	4,29 ± 0,1
C (%)	26,62 ± 0,6	42,72± 0,80	46,03 ± 0,70	45,85 ± 0,55	46,65 ± 0,65	45,74 ± 0,44	46,3 ± 0,24
H (%)	4,70 ± 0,001	6,35± 0,09	6,30± 0,08	5,64± 0,08	5,54 ± 0,06	5,31± 0,05	5,82 ± 0,005
N (%)	5,39 ± 0,04	6,13 ± 0,07	3,95 ± 0,07	2,78 ± 0,06	2,20 ± 0,04	1,86 ± 0,05	1,38 ± 0,05
O (%)	29,21 ± 0,25	31,96± 0,13	40,81 ± 0,11	42,71 ± 0,10	45,04 ± 0,12	46,95 ± 0,11	50,7 ± 0,10
S (%)	0,94 ± 0,002	0,76 ± 0,003	0,51 ± 0,003	0,28 ± 0,002	0,17 ± 0,002	0,12 ± 0,003	0,13 ± 0,003
C/N	4,94	6,97	11,65	16,49	21,20	24,59	33,55
ST (%)	1,88 ± 0,06	2,53 ± 0,01	3,58± 0,02	5,50 ± 0,03	7,68 ± 0,24	9,32 ± 0,05	9,98± 0,20
SV (%)	1,28 ± 0,08	2,06 ± 0,01	3,21± 0,04	5,10 ± 0,15	7,13 ± 0,19	8,71 ± 0,01	9,56 ± 0,17
% SV (de ST)	67,86	81,51	89,63	91,26	92,75	93,38	95,85
DQO _T (g O ₂ L ⁻¹)	10,68 ± 2,1	11,7± 1,9	33,1± 2,2	51,82± 2,7	74,06 ± 2,4	100,12 ± 3,1	122,7 ± 3,4
DQO _S (g O ₂ L ⁻¹)	3,4 ± 0,5	7,2 ± 0,6	25,4± 1,7	46,8± 2,3	64,4± 2,4	76,6± 2,1	99,2± 2,2
AT (g _{CaCO3} L ⁻¹)	4,455 ± 0,04	1,27 ± 0,02	1,11 ± 0,01	0,90 ± 0,01	0,60 ± 0,01	0,38 ± 0,01	--

3.4.3. La digestión de residuos de fruta y verdura (FVW) como monosustrato

3.4.3.1. Tasa de producción de biogás y de metano

Los resultados de la tasa de producción de biogás y de CH₄ (volumen de biogás o CH₄ que se producen cada día por unidad de volumen de lodo en el digestor) para las diferentes COV exploradas se muestran en la figura 3.52. El reactor se alimenta con una COV secuencial, empezando con 1,91 g L⁻¹d⁻¹ y prolongando hasta que la carga orgánica genere unas tasas de producción de biogás y de metano que hacen inestables o cesan. Las barras de error de la figura representan una desviación estándar de cinco ensayos.

Como se puede observar, los resultados experimentales indican que las tasas de producción de biogás y de metano se incrementa con el aumento de la carga orgánica (COV) e incluso son proporcionales a la misma, hasta alcanzar una valor de COV aproximado de 4,78 g L⁻¹d⁻¹, para el que las tasas de producción de biogás y de metano son

2,87 L L⁻¹d⁻¹ y 1,90 L L⁻¹d⁻¹, respectivamente. Un aumento hasta 5,73 g L⁻¹d⁻¹, determina una disminución considerable hasta unos valores de $2,55 \pm 0,38$ L L⁻¹d⁻¹ y de $1,60 \pm 0,30$ L L⁻¹d⁻¹, respectivamente, como consecuencia de la inhibición de los microorganismos anaerobios en el digestor.

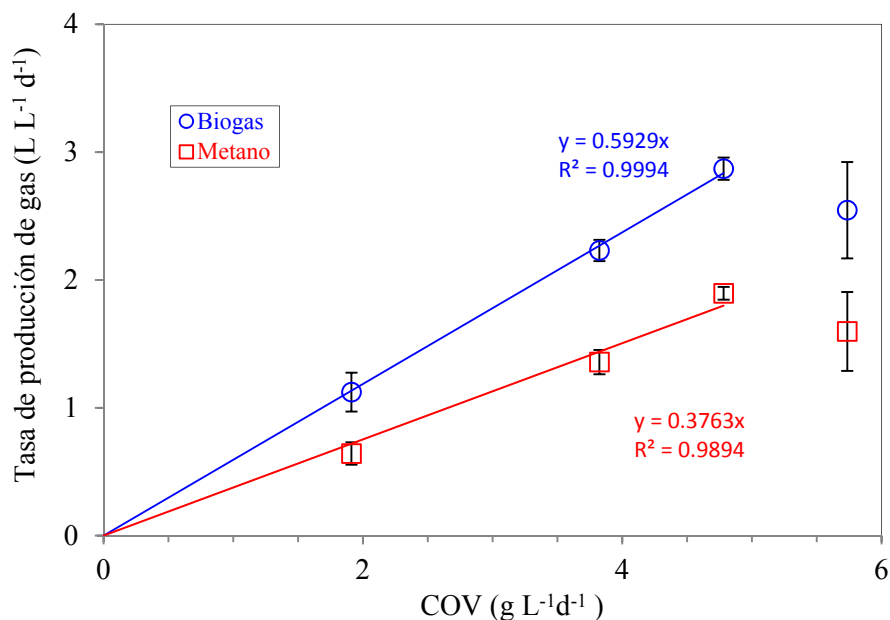


Figura 3.52. Tasa de producción de biogás y de CH₄ en función de la COV

3.4.3.2. Producción específica de biogás y de metano

En la figura 3.53 se recoge los resultados de la producción específica de biogás (PEB) y de metano (PEM) en función de la carga COV y se muestra que dichos parámetros se mantienen relativamente constantes con el aumento de la COV hasta 4,78 g L⁻¹d⁻¹. La producción específica de biogás y de metano media es 0,590 L g⁻¹y 0,362 L g⁻¹ respectivamente, por lo que el valor PEM se sitúa en el intervalo de rendimientos encontrado para los residuos de fruta y verdura (Gunaseelan, 2004).

Nuevamente, un aumento de la COV a 5,73 g L⁻¹d⁻¹ provoca una disminución de la PEB y de la PEM alcanzando valores de $0,443 \pm 0,08$ L g⁻¹ y $0,278 \pm 0,06$ L g⁻¹ respectivamente, incluso se puede observar como las barras de error son mucho más grandes en comparación con las de otras COV inferiores a este valor, debido a la inestabilidad del sistema.

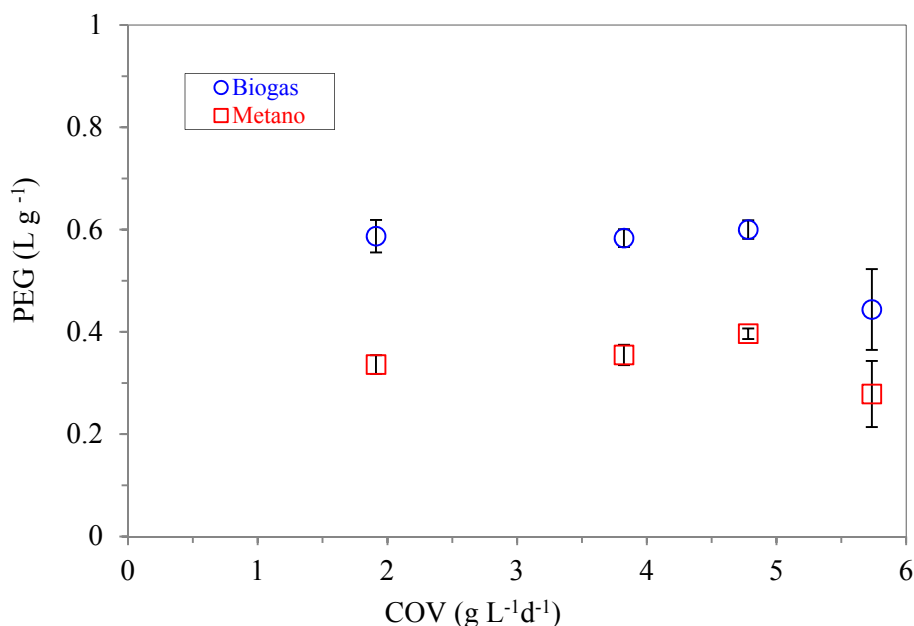


Figura 3.53. Producción específica de biogás y de metano en función de COV

3.4.3.3. pH y la concentración de metano

En la figura 3.54 se muestran los valores finales de pH y la concentración de CH₄ en función de la carga orgánica volumétrica (COV). Como se puede ver, el pH final del digestor, a las 24 horas tras la alimentación de diferentes COV de FVW, se mantiene constante para todas las cargas alimentadas en el rango de 1,91 y 4,78 g L⁻¹ d⁻¹, con un valor medio de 7,2, que se sitúa en el rango adecuado para la digestión anaerobia (Ward et al., 2008). Por su parte dentro de este intervalo de carga COV, la concentración de CH₄ no se ve afectada, lo que demuestra que el proceso se desarrolla en buenas condiciones.

Sin embargo, a partir de una carga COV 5,73 g L⁻¹ d⁻¹, el valor de pH disminuye a un valor de $6,60 \pm 0,23$, como consecuencia la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV) en el digestor, por lo que la concentración de metano en el biogás disminuye ligeramente a $60 \pm 5,25$. Estos resultados confirman muestran una correlación entre los dos parámetros. Debe tenerse en cuenta que los residuos pobres en celulosa como los FVW, generan ácidos grasos volátiles, por lo que un aumento de su concentración provoca una rápida acidificación (Bouallagui et al., 2005; Mata-Alvarez et al., 1990).

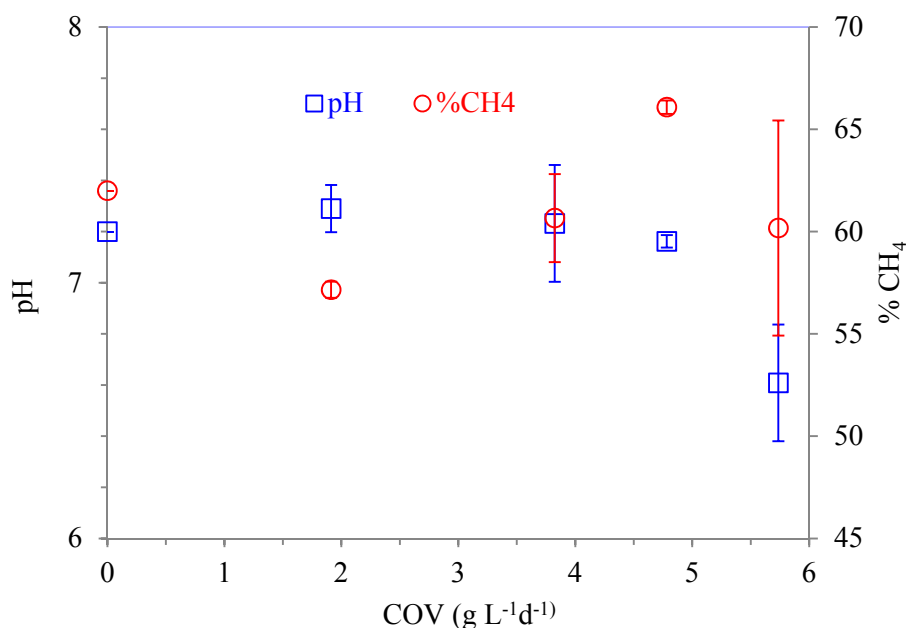


Figura 3.54. pH y la concentración de metano en función de COV

3.4.3.4. Alcalinidades

La digestión anaerobia tiene lugar en un estrecho intervalo de valores de pH, que generalmente se mantiene en el digestor debido a la presencia de varias sustancias amortiguadoras que neutralizan la posible generación de ácidos producidos durante los procesos biológicos. Las concentraciones relativas de estas sustancias, pueden ser evaluadas a partir de la medida de la alcalinidad parcial (AP), intermedia (AI) y su ratio AI/AP. En este sentido, la alcalinidad que se titula a pH 5,75, se define como una alcalinidad parcial (AP), y se asocia a la alcalinidad de los bicarbonatos y por lo tanto da una idea sobre la capacidad amortiguadora en el digestor. La alcalinidad intermedia (AI) se obtiene a partir de la valoración desde pH 5,75 a 4,3, que indica la acumulación de ácidos grasos volátiles. Por su parte, la alcalinidad total (AT) suma de la alcalinidad parcial e intermedia.

Varios autores (Astals et al., 2012; Martín-González et al., 2013 ; Scano et al., 2014) indican que la ratio AI/AP es una medida eficiente de la estabilidad del reactor. Así, mientras que la ratio AI/AP permanece por debajo de 0,4-0,5 el reactor está funcionando en condiciones estables. Sin embargo, una ratio por encima de 0,5 podría indicar unas condiciones no adecuadas para la población microbiana con la consiguiente disminución en la producción de biogás

La figura 3.55 muestra que, tras de alimentar las diferentes cargas orgánicas (COV) de manera gradual hasta alcanzar un valor de $5,73 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$, la alcalinidades AP, AT y AI se mantiene relativamente constantes hasta la carga COV de $3,82 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$, mientras que la ratio AI/AP se encuentra en el rango 0,40-0,74. En este intervalo, algunos valores están fuera del rango recomendado por los trabajos anteriormente indicados, aunque en este estudio, estos valores no han indicado signos de inestabilidad, probablemente debido a un cambio de la composición química del sustrato donde se demuestran que la mezcla de residuos de frutas y vegetales está bien equilibrada, y que el proceso de la digestión anaerobia sigue funcionando de manera estable, en términos de la tasa de producción de biogás y de metano y de contenido en metano, incluso para las ratios de AI/AP superiores a 0.5. A partir de una carga orgánica de $4,78 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$ se observó una disminución de la AT, mientras que el valor de la AP se mantiene constante, una vez superado este valor y alcanzados los $5,73 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$ se observa una disminución importante de los valores de las diferentes alcalinidades, alcanzando la ratio AI/AP alcanzan un valor máximo de 1,22. Este resultado muestra una alteración del proceso biológico debido a la alimentación del digestor con una carga orgánica alta.

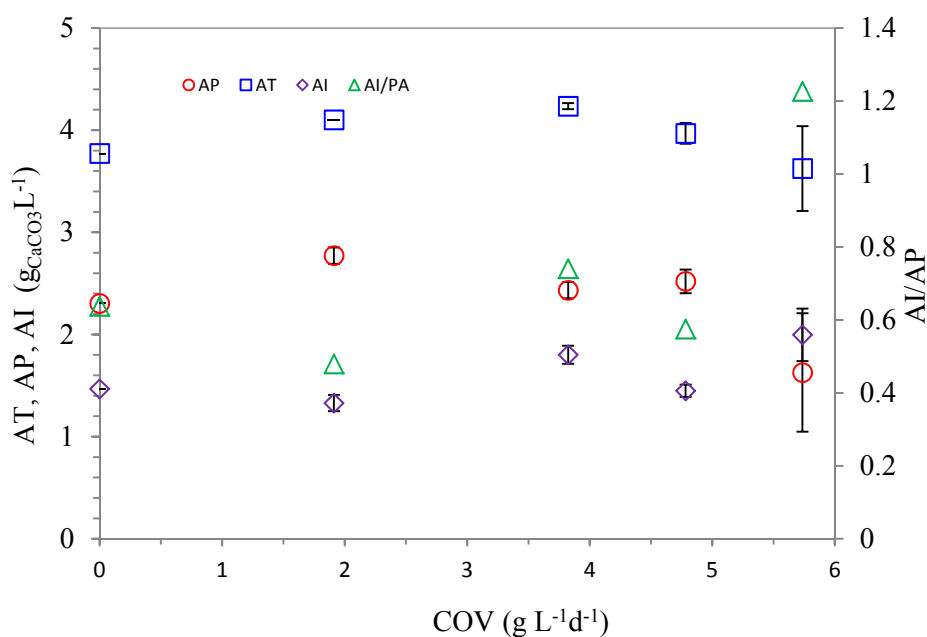


Figura 3.55. Alcalinidades AT, AP, AI y ratio AI/AP en función de COV

3.4.3.5. Eliminación de sólidos volátiles

La eliminación de sólidos volátiles en el digestor es muy importante para evaluar la conversión de la materia orgánica de los residuos en biogás y en metano. En la figura 3.56

se muestra la eliminación de sólidos volátiles en función de la carga orgánica alimentada. Como se puede observar la eliminación se encuentra en torno al 88%, valor que se mantiene relativamente constante sin cambio significativo con el aumento de la carga orgánica, hasta que con el empleo de una carga COV de $5,73 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$ la eliminación de SV disminuye al 84 %.

Todos estos hechos corroboran lo indicado en la primera parte de este apartado en el que se estableció que la carga diaria óptima máxima era de $4,78 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$, valor a partir del cual se observa una inhibición y alteración de todos los parámetros operativos.

En este sentido, Ganesh et al. (2014) han resumido algunos estudios sobre la máxima COV que se puede alimentar a un digester durante la digestión anaerobia de FVW en una sola etapa, concluyendo que es de alrededor de $3.6 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$. En esta investigación, los resultados indican que para este tipo de residuos (FVW), la máxima carga COV alimentada es de $4,78 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$, que es aproximadamente un 30 % mayor que la carga COV indicada. La explicación puede encontrarse en la gran variedad de vegetales y frutas que componen los residuos FVW que mejoran el balance de nutrientes según lo sugerido por Li et al. (2016) y Scano et al. (2014).

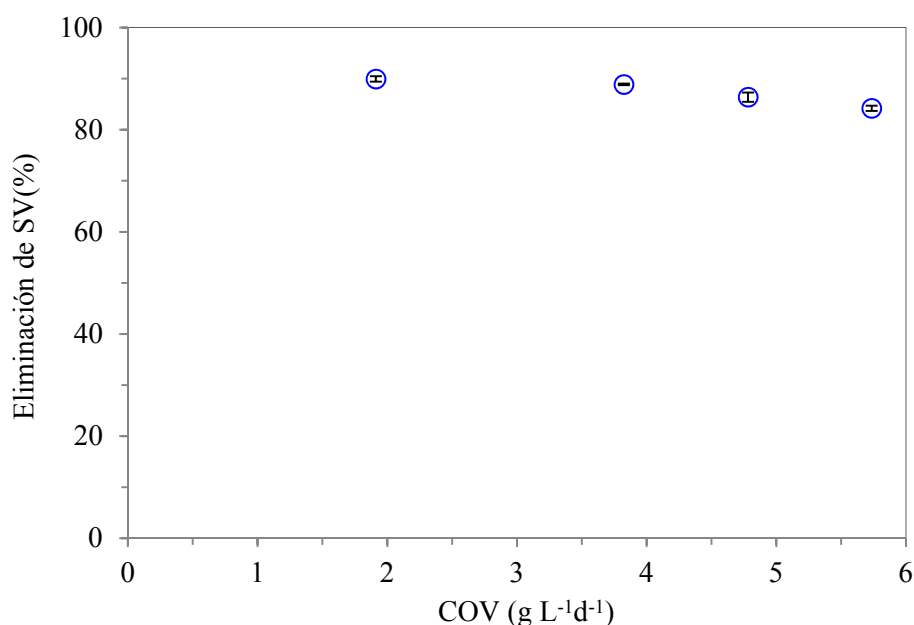


Figura 3.56. Eliminación de sólidos volátiles en función de COV

3.4.4. Co-digestión de FVW con los lodos municipales mixtos (LMM)

3.4.4.1. Tasa de producción de biogás y de metano

En la figura 3.57 se muestra la tasa de producción de biogás y de CH_4 (volumen de biogás o de CH_4 que se producen cada día por unidad de volumen de lodos en el digestor) y la carga COV para las diferentes ratios FVW/LMM utilizadas. El tiempo de retención hidráulico y el volumen del digestor se mantienen constantes durante todo el estudio, reproduciendo el caso donde se usa el volumen adicional de digestión de la EDAR. Como puede verse, al inicio, cuando sólo hay los LMM, ($\text{COV} = 1,03 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$), las tasas de producción de biogás y de metano fueron $0,48 \pm 0,02 \text{ L L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ y $0,31 \pm 0,01 \text{ L L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ respectivamente. Sin embargo, cuando la carga es solamente de FVW la tasa de producción de biogás se incrementa más de 600 %, pasando de 0,48 a $3,10 \text{ L L}^{-1}\text{d}^{-1}$ respectivamente mientras que la de metano supera los $2,0 \text{ L L}^{-1}\text{d}^{-1}$.

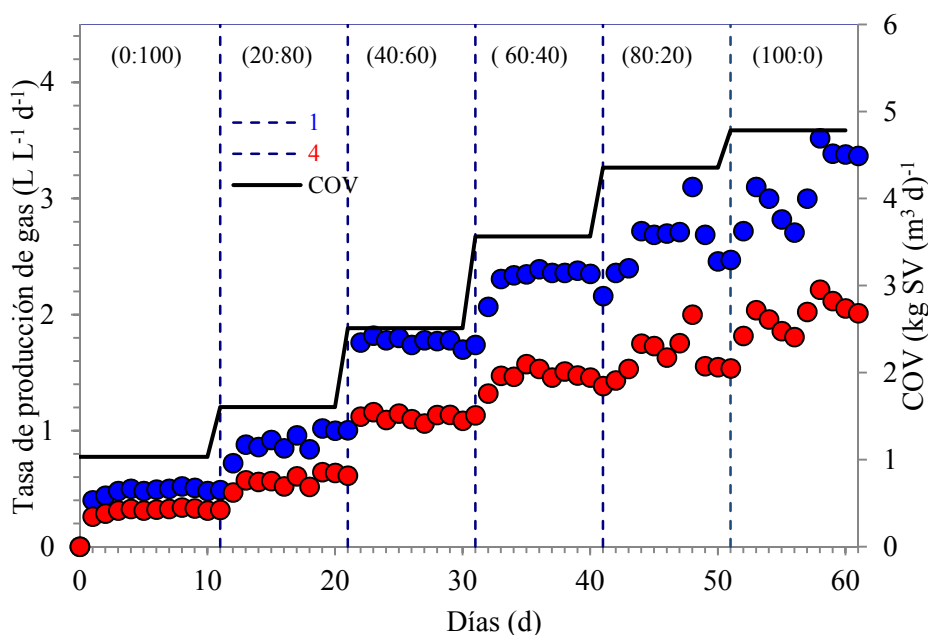


Figura 3.57. Variación de la tasa de producción de biogás y de metano y la carga orgánica (COV) durante la digestión anaerobia.

Por su parte, en la figura 3.58 se observa la existencia de una relación lineal entre la tasa de producción de biogás y de metano y la carga COV alimentada en el digestor, donde las pequeñas barras de error, que representan una desviación estándar de 10 réplicas, indican de no sólo que el reactor es estable, sino también que se ha alcanzado el estado estacionario en el sistema para cada ratio de FVW/LMM. Todos estos resultados

confirman que el digestor es capaz de tratar cuatro veces la carga COV inicial con una mejora importante en la producción de metano.

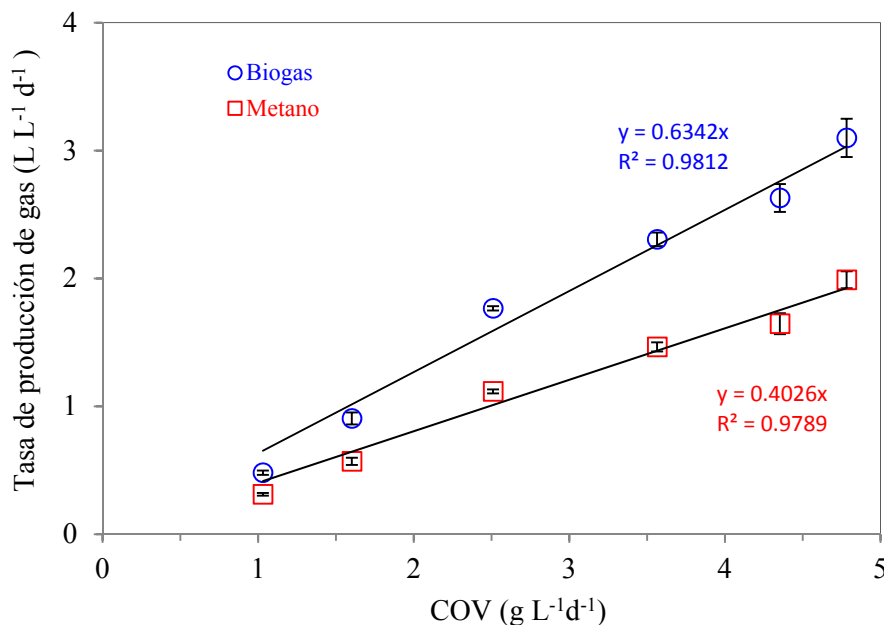


Figura 3.58. Tasa de producción de biogás y de metano en función de COV

3.4.4.2. Producción específica experimental y teórico de biogás y de metano

A partir del valor de la demanda química de oxígeno y de la composición química y utilizando las ecuaciones descritas en el apartado 3.4.1.3. se obtiene la predicción teórica de la producción específica de biogás y de metano.

En la figura 3.59 se muestra la producción específica de biogás (PEB) y de metano (PEM) en función de las diferentes cargas COV asociadas con los diferentes ratio de FVW/LMM estudiados. Los resultados experimentales se comparan con los resultados obtenidos por las ecuaciones teóricas derivadas de la composición elemental y de la determinación de DQO.

Como se puede observar, la producción específica de biogás y de metano se incrementan con el incremento del ratio FVW/LMM. Inicialmente, el digestor fue alimentado únicamente con LMM aplicando una carga orgánica (COV) promedio de 1,03 g L⁻¹ d⁻¹. Al aumentar la COV, desde 1,03 a 4,78 g L⁻¹ d⁻¹, que corresponde a una alimentación sólo de FVW, la producción específica de metano experimental pasó de 0,303 L g⁻¹ y de 0,403 L g⁻¹, respectivamente. Este valor varía según los ratios empleados,

alcanzando el máximo de $0,445 \text{ L g}^{-1}$ para el ratio 40:60 (FVW/LMM). Para ratios mayores los valores experimentales de PEB y la PEM se mantienen aproximadamente constantes.

Por su parte, los valores teóricos para la producción del metano están cercanos a los valores experimentales para las relaciones intermedias de FVW/LMM. Cuando las ecuaciones que determinan los valores teóricos se utilizan para un mono sustrato, existen algunas discrepancias, que son cuantitativamente más importantes para los LMM. En este caso, el valor del PEM obtenido del análisis elemental es mucho mayor, mientras que el valor obtenido de la DQO es menor. Para el FVW como sustrato único, la PEM teórica obtenida del análisis elemental es satisfactoria, mientras que el DQO predice valores mayores.

En relación con la producción específica de biogás, los resultados experimentales se encuentran claramente por debajo del valor teórico de PEB calculado a partir de la composición elemental. Esto indica que el CO_2 se libera en el sistema experimental en menores cantidades a la fase gaseosa que las establecidas por las predicciones teóricas. Por supuesto, mientras que la fracción de CH_4 que queda en la fase acuosa es insignificante, el CO_2 se reparte entre la fase acuosa y la gaseosa, y dado que el valor del pH es cercano a 7, sigue habiendo una importante fracción del CO_2 producido en el proceso de digestión que se queda en la fase acuosa. De manera similar, la ecuación teórica también pronostica una producción significativa de NH_3 , pero éste no es liberado a la fase gaseosa, mientras el valor del pH de la fase acuosa se mantiene cercano a valores neutrales.

Estos valores concuerdan con los obtenidos por otros autores en condiciones mesofílicas con FVW (Ganesh et al., 2014; Liu et al., 2012; Scano et al., 2014), donde las producciones PEB y la PEM son considerablemente mayores para los FVW que para los LMM cuando ambos se utilizan como mono-sustrato. En conclusión a todo lo expuesto puede afirmarse que la co-digestión de FVW y de LMM presenta los mejores resultados cuando la ratio FVW/LMM aumenta.

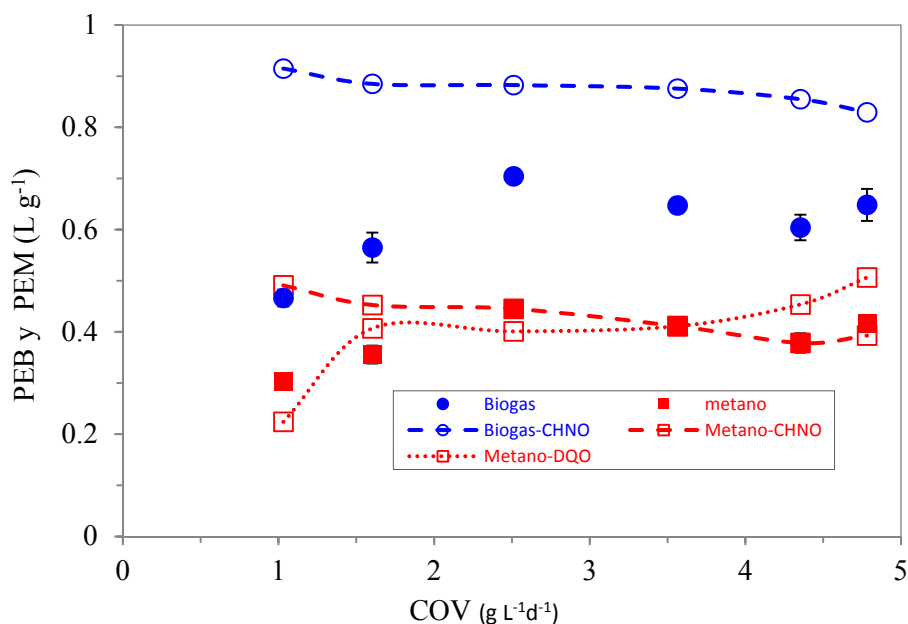


Figura 3.59. Producción específica experimental y teórico de biogás y de metano en función de COV

3.4.4.3. Evolución de los valores de pH y la concentración de metano

Los resultados de los valores finales de pH y la concentración de CH₄ en función de la carga COV se representan en la figura 3.60. Como puede observar, la concentración de CH₄ se mantiene prácticamente constante durante los primeros 10 días con un valor de 65 % (v/v). En los días siguientes, el contenido de CH₄ en el biogás producido se sitúa en el rango de 62-64%, por lo que la concentración en metano apenas se ve afectada para las diferentes ratios utilizadas. Estos resultados concuerdan con aquellos casos en los que el valor del pH permanece próximo a la neutralidad, ya que el incremento en la concentración de CO₂ se produce principalmente en aquellos casos en donde se genera en pHs ácidos (Bouallagui et al., 2003; Di Maria et al., 2014; Scano et al., 2014; Wang et al., 2014). Por lo tanto, y de acuerdo al consenso general, publicado por Ward et al., (2008), es que el pH adecuado para la metanogénesis está dentro del rango de 6.8 a 7.2.

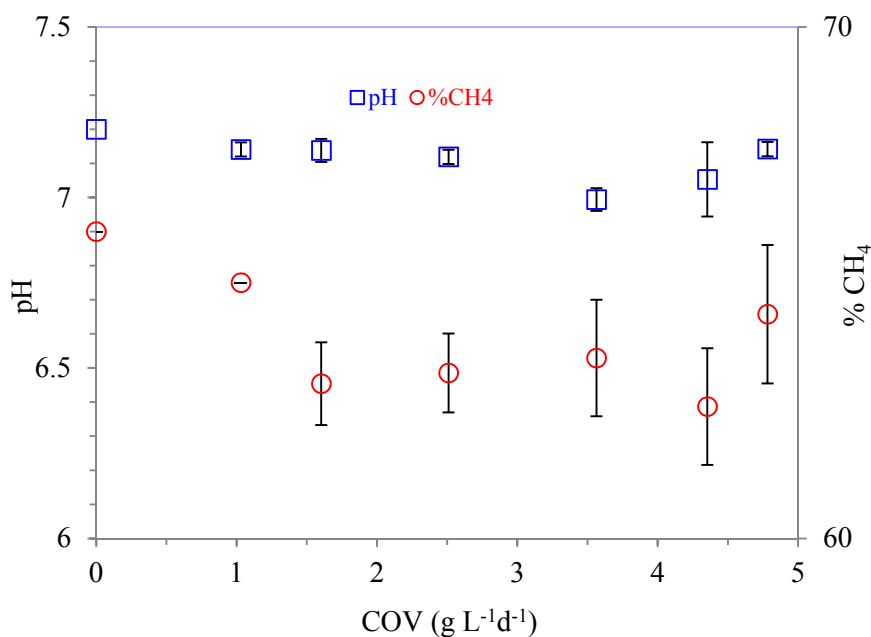


Figura 3.60. pH and % CH₄ en función de COV

3.4.4.4. Alcalinidades

En la figura 3.61 se muestran los resultados de las alcalinidades total (AT), parcial (AP) e intermedia (AI), para los diferentes cargas COV ensayadas. Como se puede observar todas las alcalinidades así como la ratio AI/AP son relativamente constantes. La relación AI/AP obtenida se encuentra en el intervalo de estabilidad recomendado ($AI/AP \leq 0.5$) según se recoge en el apartado (3.4.3.4). Aunque el aumento en la ratio FVW/LMM se corresponde con un incremento importante de la carga COV, los valores de alcalinidades permanecen prácticamente constantes, incluso para el significativo incremento de la materia orgánica fácilmente biodegradable aportada por los FVW y alimentada al digester, que generalmente produce una importante producción de AGV. Esto es una clara indicación de que el sistema funciona sin signos de inestabilidad.

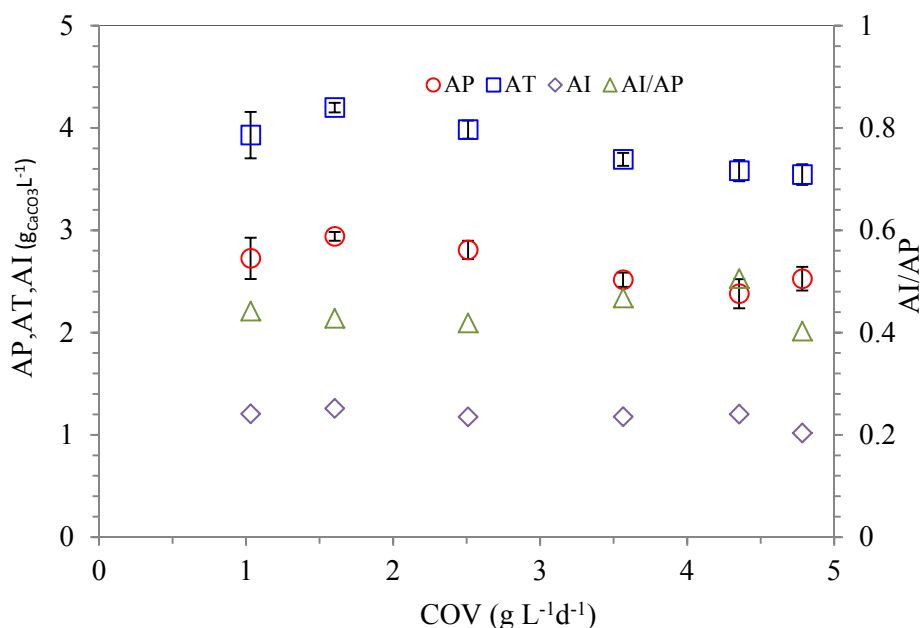


Figura 3.61. Alcalinidades y el ratio AI/AP en función de COV

3.4.4.5. Variaciones de amonio y eliminación de sólidos volátiles

Los resultados obtenidos para la eliminación relativa de SV y para la concentración de NH_4^+ en la fase acuosa del digestato se muestran en la figura 3.62. En este sentido, existen tres efectos importantes relativos a la digestión anaeróbica asociada con la concentración de NH_4^+ . En primer lugar, el rango de las concentraciones debe ser equivalente a la requerida por la biomasa para prosperar adecuadamente, lo que significa que la relación C/N debe encontrarse entre 20 y 30 (Chen et al., 2015) y, en segundo lugar, los valores elevados de NH_4^+ se asocian con más capacidad amortiguadora del lodo y, por lo tanto, un aumento de la estabilidad del digestor. Además, puede observarse un tercer efecto inhibitorio cuando la concentración de NH_4^+ es superior a $1,5 \text{ g L}^{-1}$ (Appels et al., 2008). Como puede verse en el tabla 3.15, la relación C/N para los LMM es de alrededor de 7 mientras que para los FVW está cerca de 33,55. Como consecuencia, cuando la carga COV aumenta, la ratio FVW/LMM aumenta, aumentando por lo tanto la relación C/N. Como puede verse en la figura 3.62 la concentración de NH_4^+ del digestato disminuye aproximadamente de $0,96 \text{ g L}^{-1}$ a $0,38 \text{ g L}^{-1}$ con el incremento de la carga COV, sin que se aprecie ninguna influencia en la estabilidad del digestor.

Por otra parte y según se observa en la figura 3.62, cuando la carga COV aumenta, la eliminación relativa de sólidos volátiles aumenta, siendo este aumento más evidente para los experimentos llevados a cabo en bajas proporciones de LMM. En la figura, pueden

observarse dos comportamientos diferentes. En una de las zonas, cuando la ratio FVW/LMM aumenta de 0:100 a 40:60, la eliminación relativa de SV aumenta, mientras que para ratios de FVW/LMM por encima del 60:40 la eliminación de SV es aproximadamente constante con un valor próximo al 82 %. Estos resultados concuerdan con los publicados por otros autores que trabajan con la digestión de FVW como Ganesh et al. (2014). Cabe señalar finalmente que los resultados observados en la figura siguen la misma tendencia que la observada en la figura 10, donde puede verse la evolución de la producción PEB y PEM (Figura 3.59) en función de la carga COV.

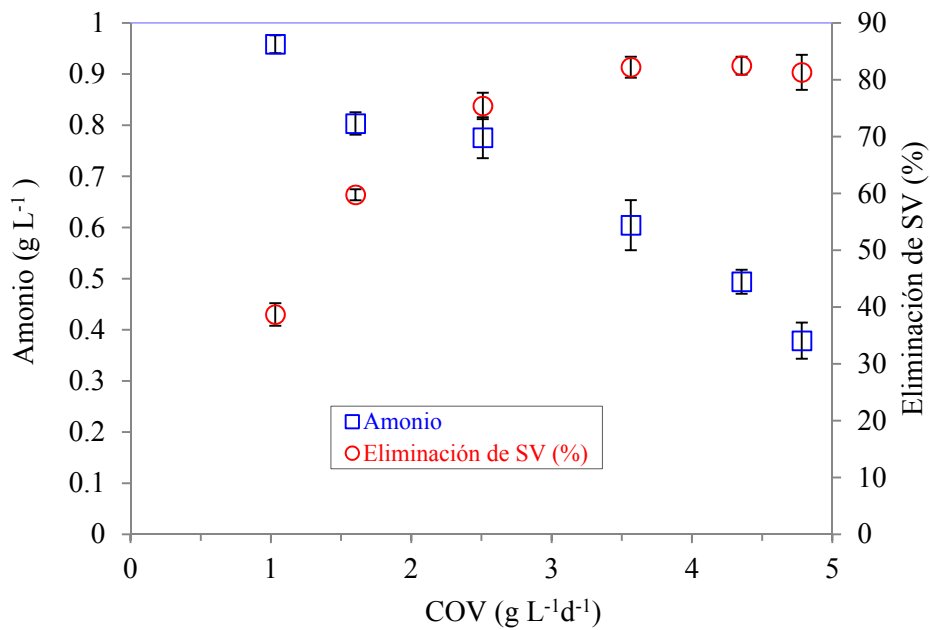


Figura 3.62. Variaciones de amonio y eliminación de sólidos volátiles en función de COV

3.5. Codigestión de residuos de fruta y verdura y lodos mixtos de EDAR.

Variación de composición

La demanda del mercado nacional e internacional de fruta y verdura no solamente crea zonas de producción intensiva sino que también genera una gran cantidad de residuos en todas las etapas de la cadena de producción y de distribución. Los residuos de fruta y verdura (FVW) son un tipo muy importante de residuos porque son producidos en cantidades muy grandes en todos los mercados mayoristas del mundo y en otras actividades. Los FVW se degradan rápidamente en presencia de microorganismos, incluso más rápidamente cuando presentan signos de daños mecánicos o están excesivamente maduros. A causa de su alta biodegradabilidad, generan importantes complicaciones medioambientales incluso para la eliminación a corto plazo. Por otra parte, la producción de FVW aumenta los gastos de funcionamiento de los mercados debido a las pérdidas de ventas y al transporte y los costes de eliminación. La codigestion de estos residuos con los lodos municipales mixtos (LMM) es una alternativa interesante para el tratamiento de los FVW y para mejorar el rendimiento de los digestores de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR).

La composición de los residuos de fruta y verdura depende de la zona y de la naturaleza de fruta y de verdura, incluso cambia en función del estación del año. También, las características de los lodos municipales mixtos cambian en función de la estación de año. Por tanto, estos cambios estacionales pueden afectar al proceso de la digestión. Las condiciones óptimas de buen funcionamiento de un digestor cambian, ya que la variación de la composición de FVW y de LMM afecta la COV y a la estabilidad del proceso.

El objetivo de este capítulo es comparar la codigestion anaerobia de los residuos de fruta y verdura (FVW) y los lodos municipales mixtos (LMM) de diferentes estaciones del año. Los experimentos se llevaron a cabo durante un período de 12 meses para evaluar los efectos producidos por la disponibilidad de los distintos tipos de residuos de frutas y verdura durante las diferentes estaciones del año y para encontrar los parámetros óptimos de funcionamiento del proceso. El incremento de los FVW en la relación FVW:LMM, implica un incremento de la COV. Por lo que este trabajo también incluye el estudio del efecto del incremento de la proporción de FVW sobre el rendimiento y la estabilidad del digestor.

3.5.1. Metodología

3.5.1.1. Sustratos e inóculo

Los FVW se obtienen de rechazos del mercado central de frutas y de verdura de Málaga, que produce diariamente alrededor de 10 t de FVW. El inventario de 25 kg de FVW de cada estación del año está presentado en el Anexo I. Los lodos mixtos de depuradora (una mezcla de los lodos de decantación primaria y secundaria) e inóculo se obtienen de una planta municipal de tratamiento de aguas residuales (EDAR) de Málaga. Para la serie de experimentos de cada estación del año se usa un lodo mixto y un inóculo nuevos. Una vez el inóculo, el lodo municipal mixto y los residuos de fruta y verdura se encuentran en el laboratorio, se sigue la metodología descrita en el capítulo 3.4. La tabla 3.16 presenta las abreviaturas de la serie de FVW-LMM de cada estación del año. La figura 3.63 presenta el inventario representativo de FVW de cada estación del año.

Tabla 3.16. Nomenclatura de las distintas FVW:LMM de cada estación del año

<i>Estación del año</i>	<i>Abreviación</i>	<i>Nomenclatura de FVW:LMM</i>
Verano	S ₁	FVW ₁ -LMM ₁
Otoño	S ₂	FVW ₂ -LMM ₂
Invierno	S ₃	FVW ₃ -LMM ₃
Primavera	S ₄	FVW ₄ -LMM ₄



(S1)



(S2)



(S3)



(S4)

Figura 3.63. Inventario representativo de los residuos de fruta y verdura de cada estación del año

3.5.1.2. Procesamiento

La alimentación del reactor siguió el método de carga/descarga que consiste básicamente en la extracción de un cierto volumen de lodos del reactor y se carga inmediatamente el mismo volumen de sustrato usando una jeringa de 100 ml.

En este capítulo se carga el digestor con un volumen constante (250 mL) y se ensayaron seis razones de FVW/LMM (en base de (v/v); 0/100; 20/80, 40/60, 60/40, 80/20 y 100/0), de forma que el aumento en la proporción de FVW en la mezcla de FVW/LMM representa un incremento en la carga COV. Todos los parámetros relevantes fueron seguidos durante 24 h. Seguidamente, se alimenta una nueva carga. En la que cada alimentación se repite durante 10 días antes de pasar al siguiente ratio de FVW/LMM, de forma que la duración total del estudio fue de 61 días.

3.5.2. Caracterización del inóculo y de los sustratos

3.5.2.1. Inóculo

El inóculo es un componente imprescindible para el arranque de la digestión anaerobia, ya que es la principal fuente de biomasa metanogénica activa. En este estudio se emplearon cuatro series de FVW_n/LMM_n (n =1, 2, 3, 4). Para realizar la codigestión de cada serie, se emplea un nuevo inóculo cuya composición se muestra en la tabla 3.17. Como se observa, no existen diferencias significativas entre los distintos inóculos de diferentes estaciones del año, si bien es cierto que el inóculo de la S₂ posee una ratio C/N relativamente inferior al resto de inóculo. Por su parte, el inóculo de la serie S₃ presenta valores de ST y SV inferiores que los demás muestras.

Tabla 3.17. Características de inóculo utilizados en la digestión anaerobia

	S_1	S_2	S_3	S_4	Valor medio
pH	7,24	7,2	7,1	7,30	7,21 \pm 0.04
C (%)	29,55	26,62	34,43	35,83	31,61 \pm 2.14
H (%)	5,08	4,70	5,14	5,21	5,03 \pm 0.11
N (%)	4,82	5,39	5,47	5,92	5,40 \pm 0.22
O (%)	31,29	29,21	30,80	30,78	30,52 \pm 0.45
S (%)	1,15	0,94	1,42	1,66	1,29 \pm 0.16
C/N	6,13	4,94	6,3	6,05	5,86 \pm 0.31
ST (%)	2,06	1,88	1,55	2	1,87 \pm 0.11
SV (%)	1,40	1,28	0,98	1,43	1,27 \pm 0.10
% SV(of ST)	67,96	67,86	63,22	71,5	67,63 \pm 1.70
AP(g $_{CaCO_3}$ L $^{-1}$)	2,64	2,94	2,73	2,25	2,64 \pm 0.17
AT(g $_{CaCO_3}$ L $^{-1}$)	4,29	4,45	3,71	3,49	3,98 \pm 0.31

3.5.2.2. Lodos municipales mixtos y residuos de fruta y verdura

La biodegradabilidad y la cantidad de biogás y de metano obtenida a partir de la degradación anaerobia de un residuo, están relacionadas con la composición del mismo. De este modo, una caracterización de los lodos municipales mixtos y los residuos de fruta y verdura de cada estación del año, que permita determinar su contenido de ST, SV, pH y de C/N, así como su naturaleza puede resultar de gran importancia para comparar los resultados de las diferentes series ensayadas. La tabla 3.18 muestra la composición de la fruta y de la verdura en la mezcla de FVW_n. Para las series S_3 y S_4 la ratio entre fruta y verdura es 1/2, mientras para S_2 la ratio es casi 2/1, finalmente S_1 presenta una ratio de 1/1. Las distintas proporciones de fruta en los diferentes FVW_n pueden influir en el rendimiento del proceso de la digestión anaerobia.

Tabla 3.18. Composición de residuos de fruta y verdura utilizada (% p)

	S_1	S_2	S_3	S_4
Fruta	46,24	61,72	33,88	32,37
Verdura	53,75	38,27	66,11	67,62

Las principales características de los lodos municipales mixtos (LMM) y los residuos de fruta y verdura (FVW) de cada estación del año utilizados en estos experimentos, se recogen en la tabla 3.19. Como se puede ver los valores de pH de los LMM_n son próximos a la neutralidad y muy semejantes entre sí. Por su parte, los pHs de los FVW son ácidos y varían de 3,5 a 4,8.

Respecto a la relación C/N, sus valores son muy semejantes en todos los residuos de fruta y verdura, que presentan un valor notablemente más elevado que los lodos, cuyos valores son muy similares entre sí.

En cuanto a los valores de ST y de SV, los residuos de fruta y verdura poseen un mayor contenido que los LMM. Todos los FVW_n tienen aproximadamente el mismo contenido de ST y de SV, aunque la serie S₃ presenta unos valores ligeramente superiores. Por su parte el contenido de ST y de SV para los LMM₁, LMM₄ y LMM₂ es relativamente similar, mientras que los LMM₃ presentan un valor apreciablemente mayor.

Con respecto a los datos de alcalinidad total y parcial, hay que destacar el hecho de que los FVW_n presentan valores de pH ácidos, lo que impide la medida de la alcalinidad (AT y AP). Cabe mencionar que los LMM_n presentan valores de AT y AP más bajos para este parámetro, en comparación con el inóculo.

Como se puede observar, las características de los residuos de LMM_n y FVW_n utilizados, poseen unas características significativamente diferentes. Como consecuencia, puesto que el caudal de las mezclas alimentado diariamente al digestor permanece constante, cuando la relación de FVW_n aumenta en la mezcla se produce un incremento en el contenido en SV y por lo tanto un incremento de la carga COV.

Tabla 3.19. Características de los sustratos utilizados en la digestión anaerobia

	Inóculo	S ₁		S ₂		S ₃		S ₄	
		FVW ₁	LMM ₁	FVW ₂	LMM ₂	FVW ₃	LMM ₃	FVW ₄	LMM ₄
pH	7,21	4	6,78	4,29	6,5	3,5	6,80	4,79	6,8
C (%)	31,61	42,16	41,45	39,97	42,72	45,42	41,40	42,55	41,15
H (%)	5,03	6,82	6,49	5,82	6,35	6,37	6,10	6,113	6,06
N (%)	5,40	1,76	5,69	1,38	6,13	1,87	5,34	1,80	5,64
O (%)	30,52	48,00	31,53	57,06	31,96	43,32	32,93	45,45	34,62
S (%)	1,29	0,12	0,59	0,13	0,76	0,16	0,61	0,23	0,66
C/N	5,86	23,90	7,28	25,43	6,97	24,33	7,75	23,73	7,30
ST (%)	1,87	11,82	1,64	9,98	2,53	12,23	4,26	10,60	1,50
SV (%)	1,27	10,92	1,27	9,56	2,06	11,62	3,51	9,75	1,2
%SV (en ST)	67,63	92,3	77,4	95,85	81,51	95,01	82,41	91,89	79,8
AP(gCaCO ₃ L ⁻¹)	2,64	-	0,101	-	0,343	-	0,43	-	0,384
AT(gCaCO ₃ L ⁻¹)	3,98	-	1,85	-	1,27	-	1,52	0,622	1,20

3.5.3. Comparación de la codigestión de FVW_n con los LMM_n de diferentes estaciones del año

El objetivo de este apartado consiste en comparar y analizar el comportamiento de un digestor operado con diferentes ratios FVW_n/LMM_n, es decir con diferentes valores de carga COV. A continuación se compara y se analiza la evolución de una serie de parámetros de interés para el proceso de codigestión anaerobia de FVW_n y LMM_n de diferentes estaciones del año.

3.5.3.1. Evolución de la COV con las ratios FVW_n: LMM_n

La carga COV es un parámetro que expresa la cantidad de residuo alimentado diariamente por unidad de volumen de reactor. En este estudio el tiempo de retención hidráulico (TRH) y el volumen del digestor se mantienen constantes para todos los ensayos. Durante los experimentos, el digestor operó con diferentes FVW_n:LMM_n. Para cada ratio y cada serie de experimentos la carga COV cambia. La figura 3.64 muestra la variación de la carga orgánica de las diferentes relaciones FVW_n/LMM_n exploradas. Para todos los experimentos, inicialmente el digestor fue alimentado sólo con LMM_n. Como se puede observar, cuando la ratio FVW_n/LMM_n se incrementó hasta 100/00, la carga orgánica aumentó progresivamente hasta unos valores de 5,46, 4,78, 5,81 y 4,87 g L⁻¹d⁻¹ para S₁, S₂, S₃ y S₄ respectivamente.

Este comportamiento es similar para todas las variedades de FVW_n y LMM_n introducidas. Las series S₁, S₂ y S₄ presentan unos valores similares para los diferentes FVW_n/LMM_n. En el caso de la serie S₃, la carga orgánica es más alta que en las demás. Esta diferencia se debe al mayor contenido de SV tanto de FVW₃ como de LMM₃ en comparación con las demás series. Este incremento de la carga COV puede reflejarse en las tasas de producción de biogás y de metano.

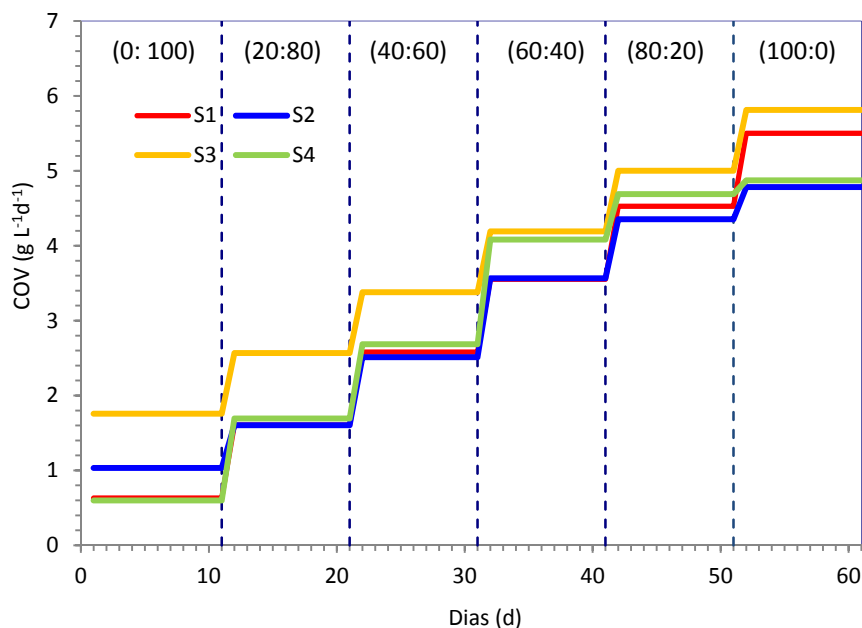


Figura 3.64. Carga orgánica volumétrica en función de FVW_n/LMM_n

3.5.3.2. Tasa de producción de biogás y de metano

La tasa de producción de biogás y, en especial, la tasa de producción de metano son los parámetros más importantes en el proceso de digestión anaerobia. Las Figuras 3.65 y 3.66 presentan las tasas de producción de biogás y de metano (volumen de biogás y de metano que se producen cada día por unidad de volumen de lodo en el reactor) para las diferentes series FVW_n/LMM_n exploradas, mientras que las barras de error representan la desviación estándar de los 10 experimentos (10 días consecutivos). Los experimentos se iniciaron alimentando solo LMM_n y como se puede observar, las tasas de producción de biogás y de metano son bajas. Cuando la ratio FVW_n/LMM_n se incrementa hasta 100/00, se produce un importante incremento de la producción de biogás y de metano. Como se puede ver en las figuras 3.65B y 3.66B, existe una relación lineal entre la tasa de producción de biogás y de metano y la ratio FVW_n/LMM_n alimentada en el digestor. Siendo las barras de error pequeñas, lo que indica la estabilidad del digestor en todas series ensayadas, siendo destacable la mayor tasa de producción de biogás y de metano más elevada para la serie FVW_3/LMM_3 .

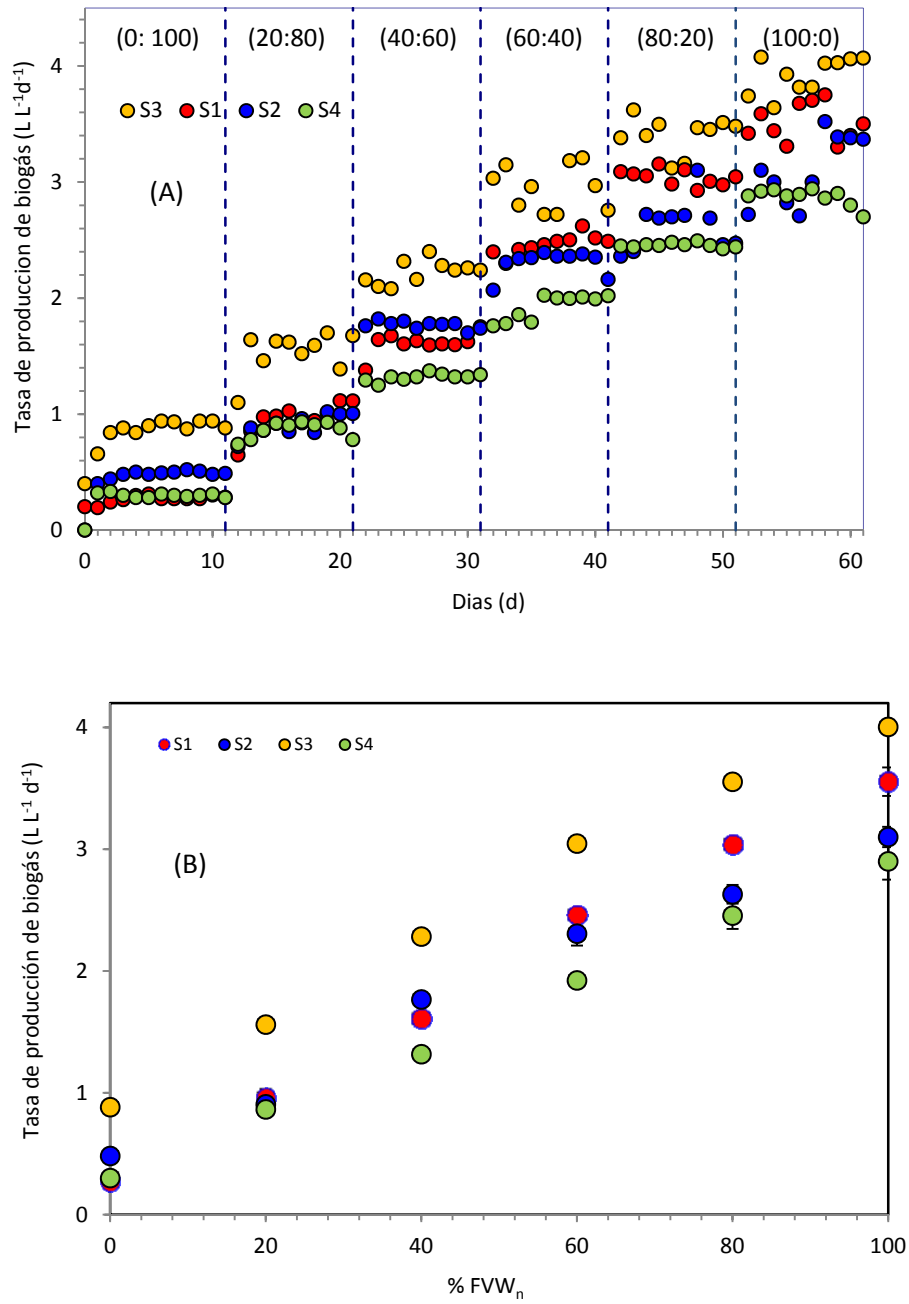


Figura 3.65. Tasa de producción de biogás en función de $\text{FVW}_n/\text{LMM}_n$

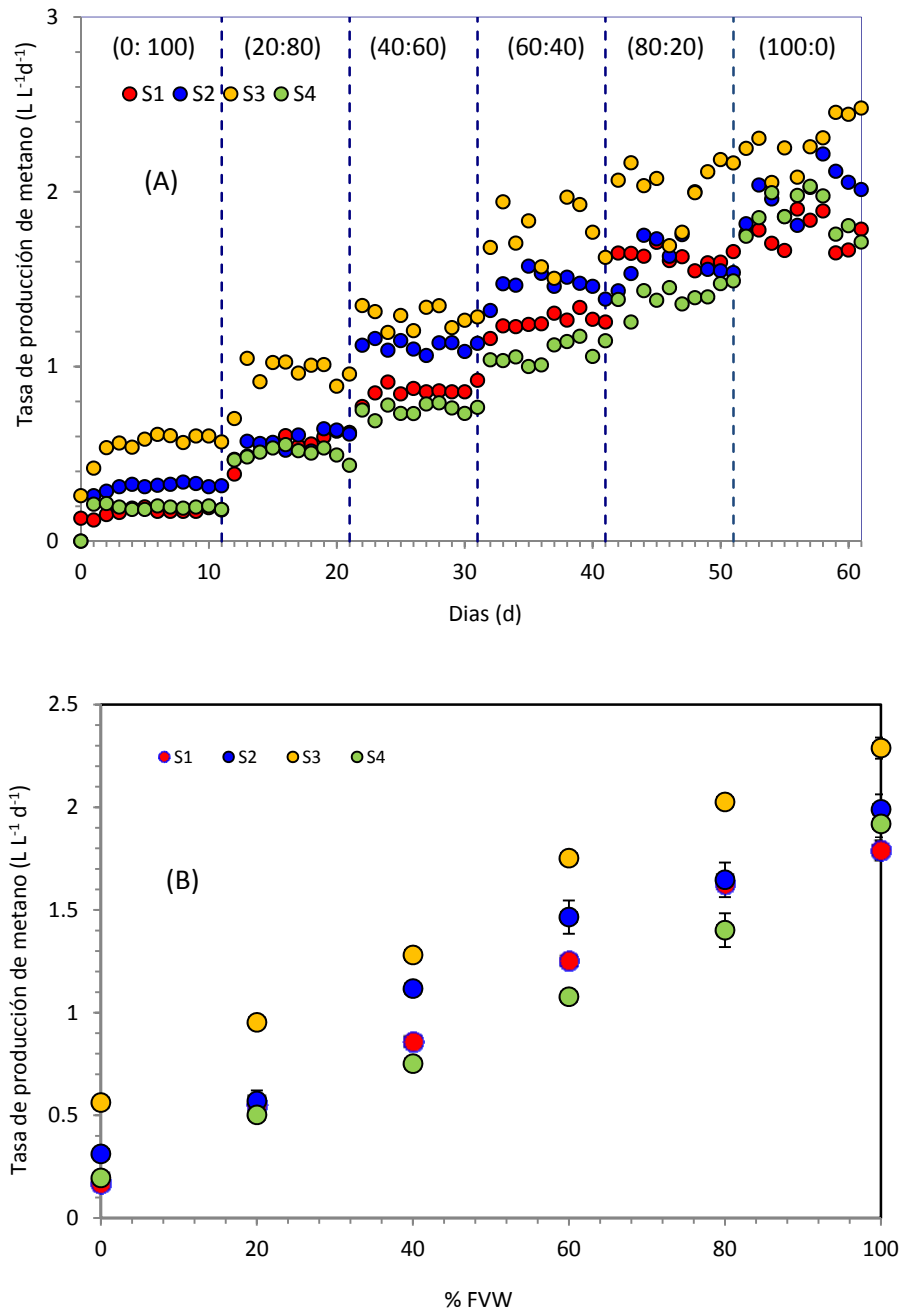


Figura 3.66. Tasa de producción de metano en función de FVW_n/LMM_n

Los resultados de todas las series indican claramente que el digestor es capaz de tratar todas las ratios de FVW_n/LMM_n de todas las estaciones del año utilizando las mismas condiciones de volumen de digestor y ratio FVW_n/LMM_n (v:v). Como se puede apreciar, existe una clara mejora en la producción de biogás y de metano, si se compara con la digestión anaerobia de LMM_n solos.

Los resultados muestran que la digestión anaerobia de FVW_n/LMM_n (100:00) es estable incluso para la carga COV más alta de cada serie. La tasa de producción de biogás

y de metano no presenta ninguna alteración, lo que refleja una buena estabilidad del digestor. Ganesh et al. (2014) recogieron en algunos estudios la carga COV máxima para la digestión anaerobia de FVW en una sola etapa, y concluyeron que la COV máxima alimentada es $3,6 \text{ g L}^{-1}\text{d}^{-1}$. En este estudio la carga COV es más alta que el valor presentado en la bibliografía y no se observó ningún signo de inhibición, probablemente debido a la gran variedad de residuos presentes en la muestra de FVW_n ensayada, ya que mejora el balance de nutrientes, según lo sugerido por Li et al. (2016) y Scano et al. (2014).

El comportamiento descrito es común en las diferentes series presentadas, por lo que la diferencia en la composición de los residuos de frutas y verduras y de los lodos municipales mixtos de los diferentes estaciones del año, no afectan a la estabilidad de la digestión anaerobia, lo que permite asegurar el tratamiento de residuos FVW durante todo el año y la recuperación de la bioenergía contenida en los mismos.

3.5.3.3. Producción específica de biogás y de metano

Uno de los parámetros más importantes para comparar la digestión anaerobia de diferentes tipos de residuo es la producción específica de biogás (PEB) y, en particular, la producción específica de metano (PEM), que representa la capacidad de un residuo de producir metano y que se expresa como volumen de metano producido en relación a la masa de sólidos volátiles en la entrada del digestor en las mismas condiciones experimentales.

La figura 3.67 muestra la producción específica de biogás y de metano en función de las diferentes FVW_n/LMM_n exploradas. Como puede verse, en esta representación se pueden distinguir dos regiones: En primer lugar, el PEB y el PEM se incrementan para las razones FVW_n/LMM_n de 0/100 a 40/60 para S₁, S₂, S₃ y S₄; permaneciendo la PEB y la PEM relativamente constantes. Por otra parte, para las diferentes ratios de FVW_n/LMM_n, el PEM es considerablemente mayor que cuando se utilizan los LMM_n como sustrato único (00:100).

En la tabla 3.20, se comparan los valores medios de PEB y de PEM para las diferentes series y diferentes ratios FVW_n/LMM_n. Los valores de PEM son consistentes con los valores presentados en la bibliografía en condiciones mesofílicas (Ganesh et al., 2014; Liu et al., 2012; Scano et al., 2014).

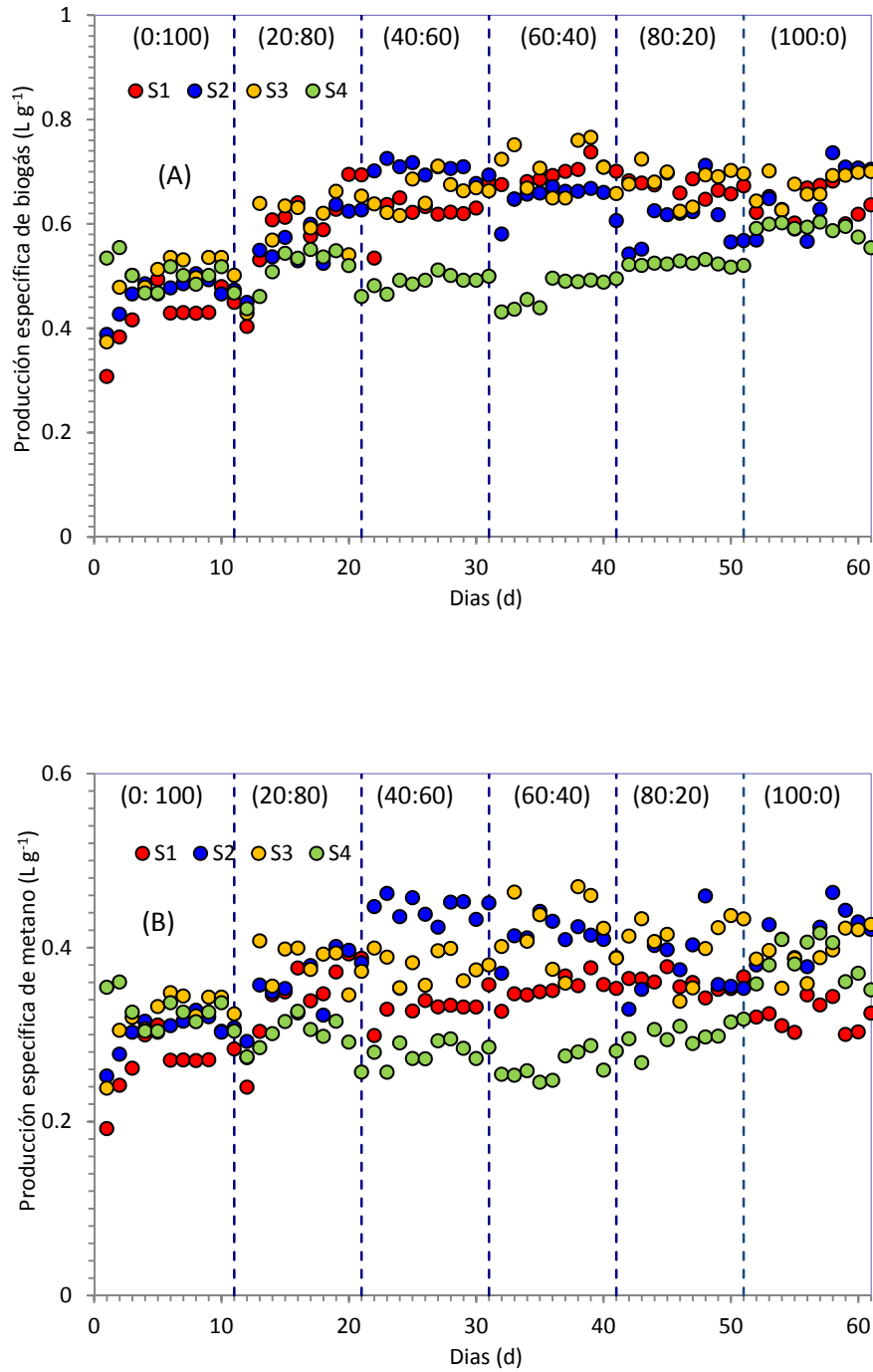


Figura 3.67. Producción específica de biogás (A) y de metano (B) en función de FVW_n/LMM_n

Tabla 3.20. Producción específica de biogás (PEB) y de metano (PEM) en función de FVW_n : LMM_n ($L\ g^{-1}$)

Serie	PEG	FVW: LMM					
		00:100	20:80	40:60	60:40	80:20	100:00
S ₁	PEB	0,426 ± 0,025	0,599 ± 0,042	0,627± 0,018	0,697± 0,012	0,676± 0,004	0,651± 0,021
	PEM	0,268± 0,016	0,346 ± 0,023	0,335± 0,008	0,355± 0,007	0,361± 0,005	0,328± 0,008
S ₂	PEB	0,467± 0,016	0,508± 0,026	0,698± 0,007	0,703± 0,016	0,652± 0,027	0,648± 0,031
	PEM	0,303± 0,010	0,320± 0,016	0,441± 0,006	0,447± 0,010	0,408± 0,020	0,416± 0,138
S ₃	PEB	0,502± 0,023	0,607± 0,036	0,676± 0,016	0,727± 0,023	0,710± 0,015	0,689± 0,014
	PEM	0,320± 0,015	0,371± 0,020	0,380± 0,008	0,418± 0,019	0,405± 0,017	0,393± 0,012
S ₄	PEB	0,501± 0,014	0,594± 0,024	0,571± 0,007	0,608± 0,017	0,611± 0,003	0,595± 0,003
	PEM	0,326± 0,009	0,346± 0,012	0,325± 0,007	0,340± 0,010	0,348± 0,008	0,394± 0,010

3.5.3.4. Evolución de la concentración de metano.

La concentración de metano que contiene el biogás es un parámetro importante de control e indica el grado de actividad de las poblaciones metanogénicas en el proceso de la digestión anaerobia. La figura 3.68 muestra la concentración de CH₄ en el biogás para las diferentes ratios de FVW_n/LMM_n exploradas.

El porcentaje de metano en el biogás para los LMM_n ha registrado los valores máximos, manteniéndose alrededor del 65 % en todos los casos. No obstante, tras cada incremento del porcentaje de FVW_n , que implica un incremento de la carga COV, se ha observado un descenso de varias unidades. Después, el contenido en metano se mantiene relativamente constante a partir de ratio 40/60. Por otra parte, para las diferentes series, la composición de CH₄ depende de cada estación. Así, para la relación 40/60 antes indicada, los valores promedio de la concentración de CH₄ de cada serie S₁, S₂, S₃ y S₄ es 53%, 63%, 58% y 57% respectivamente, resultados que concuerdan con los recogidos en la bibliografía (Bouallagui et al., 2003; Di Maria et al., 2014; Wang et al., 2014). La diferencia en la concentración de CH₄, hay que encontrarla en las diferentes composiciones estacionales de los FVW_n y de LMM_n .

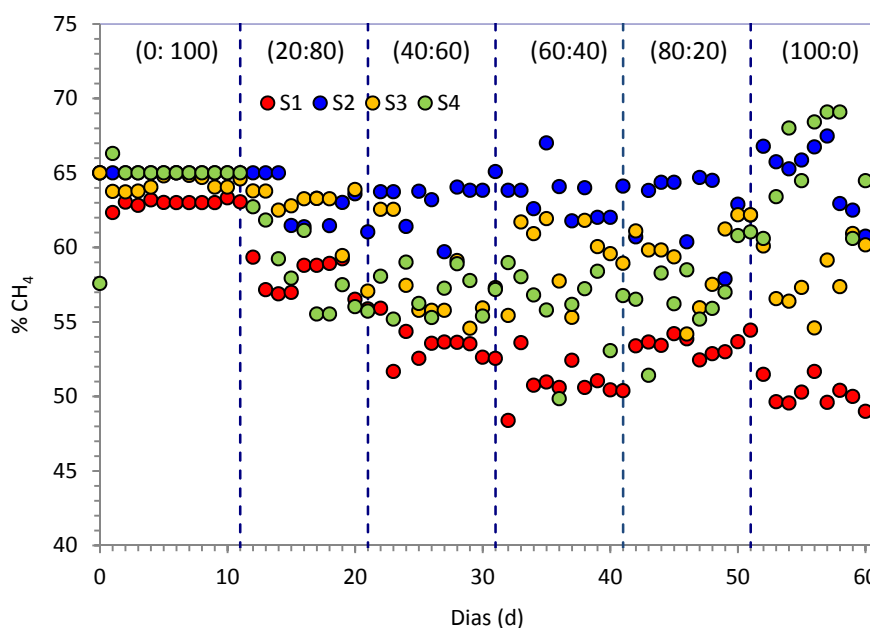


Figura 3.68. Evolución de la concentración de CH_4 en función de FVW_n : LMM_n

3.5.3.5. Evolución de los valores del pH

Toda la población microbiana de la digestión anaerobia es sensible a la variación del pH, que presenta un valor óptimo alrededor de la neutralidad. Este parámetro es fundamental para proporcionar informaciones sobre la estabilidad del digestor. La figura 3.69 muestra la evolución de los valores del pH en función de las diferentes razones FVW_n/LMM_n exploradas. Se puede observar un comportamiento similar para las diferentes series, donde inicialmente se puede destacar como el pH se ha mantenido estable para los valores inferiores de FVW_n/LMM_n , para después disminuir con el incremento del porcentaje de FVW_n . Así, los valores de pH en el digestor varían entre 7,3 y 6,9. Cabe destacar que la serie S_3 presenta un valor de 6,9 para la mezcla (100:00), debido a su alto contenido en sólidos volátiles que se convierten rápidamente en AGV, lo que se traduce en un descenso de los valores de pH, que no llegan a afectar a la estabilidad del digestor y que se encuentran, en general, dentro del rango óptimo descrito en la bibliografía para las bacterias metanogénicas (Gerardi, 2003; Ward et al., 2008).

Como se puede observar, la concentración de CH_4 sigue el mismo comportamiento que de la variación de pH, viéndose alterada con los cambios de pH en el medio, ya que a medida que el valor de pH es más ácido, se libera más CO_2 a la fase gaseosa.

Por último, es interesante señalar que la respuesta del pH es lenta a los cambios de la composición del sustrato alimentado al digestor, por lo que este parámetro no permite la detección temprana o la predicción de periodos de inestabilidad. A continuación, se presenta la evolución de las alcalinidades que permite una detección más rápida en caso de una inhibición por AGV.

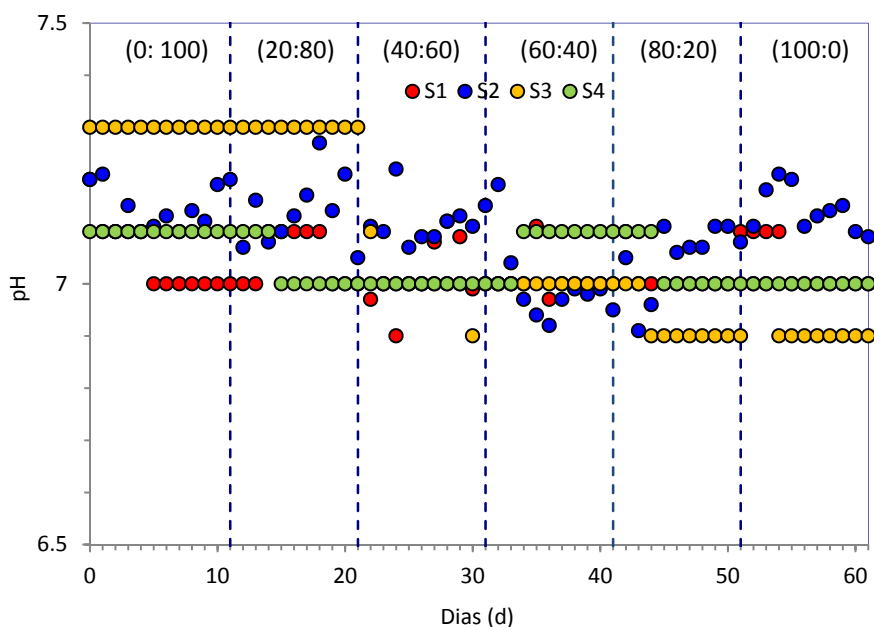


Figura 3.69. Evolucion de los valores de pH en función de FVW_n : LMM_n

3.5.3.6. Alcalinidades

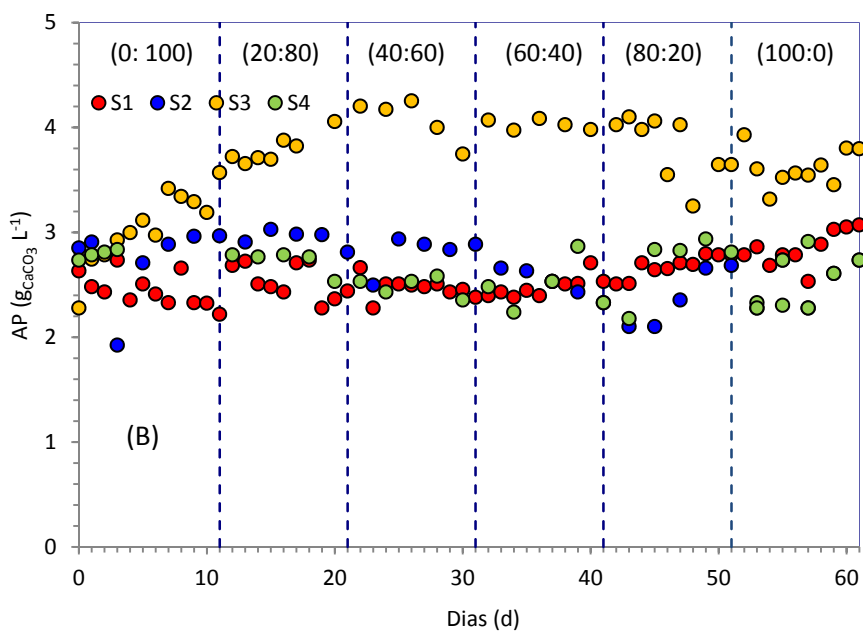
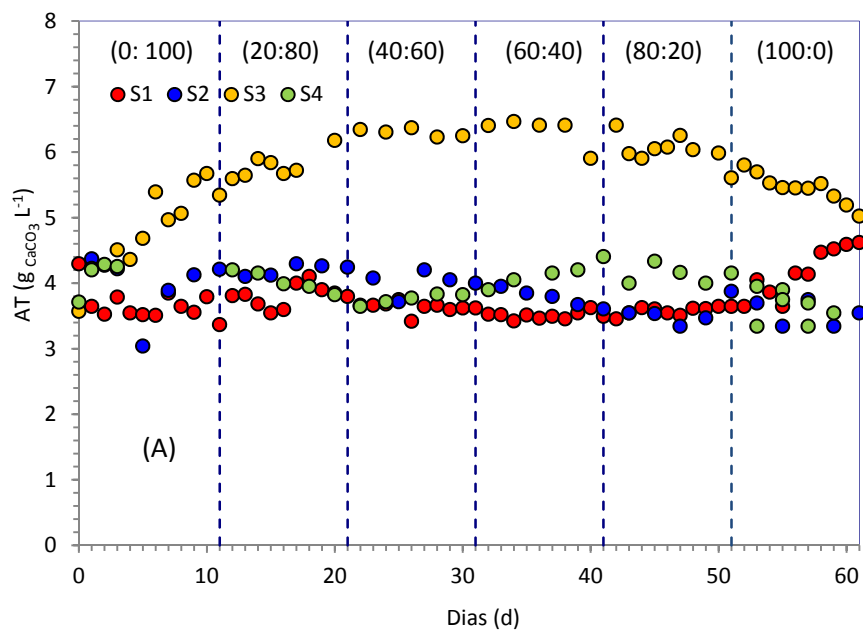
La alcalinidad es un parámetro que está relacionado con la capacidad del sistema para amortiguar posibles cambios en el pH. La evolución de la alcalinidad durante los ensayos de los diferentes FVW_n/LMM_n se muestra en la figura 3.70. Cabe destacar el hecho de que la tendencia que siguen la alcalinidad total (AT), la parcial (AP) y la intermedia (AI) es muy similar, si bien la serie S_3 presenta unos valores mayores que las demás. Como se puede observar, para todas las series los valores de AT, AP y AI muestran unas ligeras oscilaciones que probablemente estén relacionadas con las variaciones en la composición del sustrato o acumulación de AGV. Sin embargo, estas oscilaciones muestran la respuesta rápida de la alcalinidad al cambiar la composición de la carga alimentada al digestor. El descenso de los valores de la alcalinidad (AT, AP y AI) no es significativo y los valores son relativamente constantes para todas los diferentes FVW_n/LMM_n , incluso cuando hay un significativo incremento de la materia orgánica

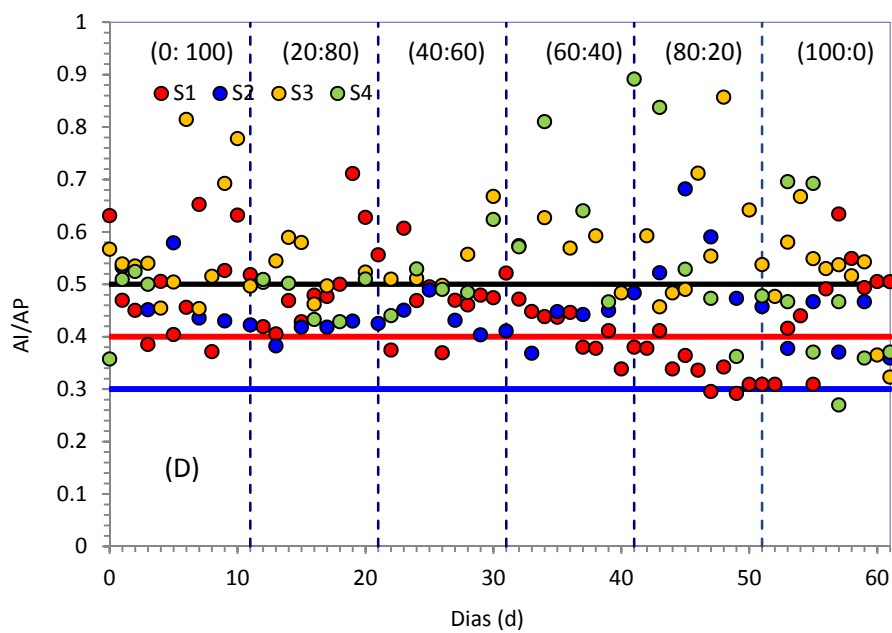
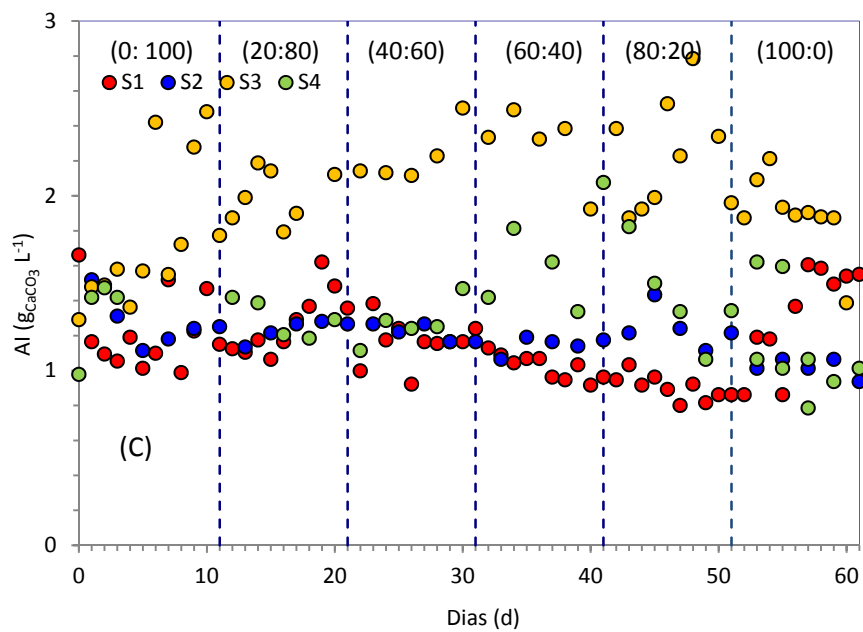
fácilmente biodegradable aportada por los FVW_n , lo que implica un incremento de la COV alimentada al digestor, que generalmente produce una importante producción de AGV.

La ratio AI/AP es un parámetro útil para evaluar la estabilidad del digestor y poder estimar la abundancia relativa de las principales especies que proporcionan alcalinidad en los sistemas anaerobios, tales como el bicarbonato y los ácidos grasos volátiles (AGV). Un valor más alto de la ratio AI/AP, implica una menor abundancia de los bicarbonatos con respecto a los AGV. Sin embargo, un incremento de los AGV en el digestor puede producir un desequilibrio del proceso biológico. Fernández et al. (2001) han evaluado la estabilidad del reactor con la ratio AI/AT; sin embargo, la razón de AI/AT es menos sensible que la razón AI/AP. Varios autores (Astals et al., 2012; Martín-González et al., 2013; Scano et al., 2014) indican que la razón AI/AP debe permanecer por debajo del límite de 0,3-0,4.

La figura 3.70D muestra la evolución de la razón AI/AP. Se puede observar que su valor se ha mantenido entre 0,3 y 0,5 durante todos los experimentos de las diferentes FVW_n/LMM_n ensayadas. Sin embargo, estos resultados experimentales demuestran que el sistema funciona sin signos de inestabilidad. Además, la estabilidad del digestor se muestra en términos de producción de biogás y de metano. Scano et al. (2014) indican que el digestor puede funcionar en condiciones estables incluso para una razón AI/AP igual a 0,5.

En cuanto a la razón AI/AT, la figura 3.70E, muestra la evolución de este parámetro para todas las FVW_n/LMM_n ensayadas. Como se puede ver, no presenta cambios significativos y su valor se ha mantenido por debajo 0,4, lo que confirma su menor sensibilidad a los cambios que se pueden producir en el digestor para un cambio de la composición de un sustrato o por acumulación de los AGV. Finalmente, se observa una similitud considerable en la evolución del pH y las AT, AP y AI, dada la relación entre estos parámetros.





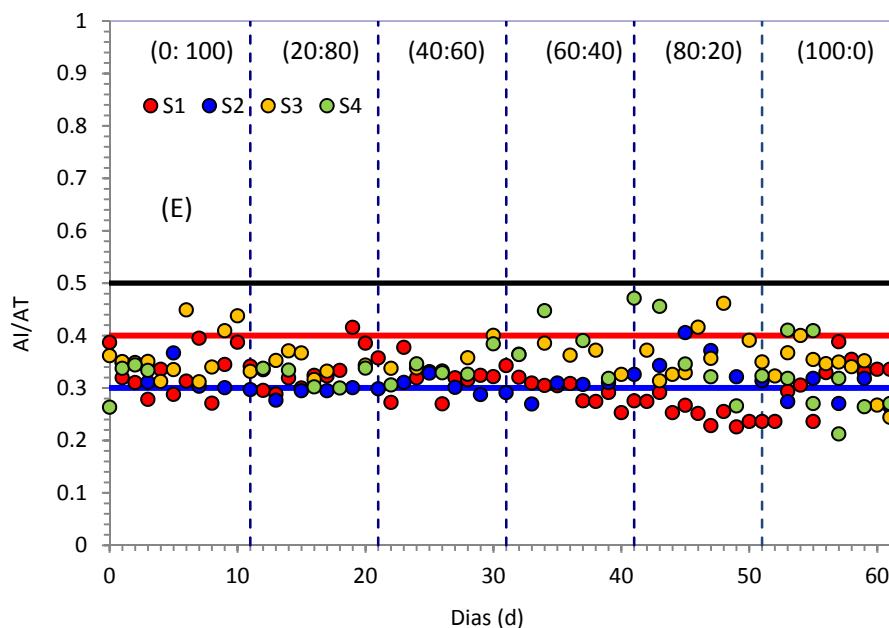


Figura 3.70. Evolución de AT, AP, AI y AI/AP y AI/AT en función de FVW_n: LMM_n

3.5.3.7. Eliminación de sólidos volátiles

Los resultados obtenidos para la eliminación relativa de SV para las diferentes razones FVW_n/LMM_n ensayadas se muestran en la figura 3.71. Como se puede observar, cuando se alimenta el digestor con la ratio de 00/100, la eliminación de SV es aproximadamente un 37 %, excepto la serie S₃ que presenta un valor superior, cercano al 57 %. Para todas las series, se puede ver que cuando la proporción de FVW_n aumenta y por lo tanto la carga COV se incrementa, la eliminación de sólidos volátiles también aumenta, y este incremento es más evidente en los experimentos llevados a cabo en bajas proporciones de LMM_n. Este incremento se debe a la introducción en el digestor de unas cantidades altas de sólidos volátiles. Se puede observar dos regiones: En la primera, cuando la razón de FVW_n/LMM_n aumenta de 0/100 a 40/60, la eliminación relativa de SV aumenta, mientras que en la segunda, para las razones de FVW_n/LMM_n por encima de 60:40, la eliminación de SV es aproximadamente constante y próxima al 80 % para todas las series. Este comportamiento se debe a que la biodegradabilidad y la cantidad de SV en el alimento al digestor son semejantes. Por su parte, en el caso de la ratio 00:100, la eliminación de SV es baja en comparación con las otras ratios.

En los procesos de digestión anaerobia, dependiendo del sustrato utilizado, la hidrólisis es la etapa limitante de los sustratos con alto contenido en lignina o que contiene componentes difícilmente biodegradables, como es el caso del lodo de depuradora

(Bouallagui et al., 2005; Vavilin et al., 2008), mientras que en la digestión anaerobia de residuos pobres en lignina, como el FVW, la etapa limitante de la degradación es la metanogénesis (Bouallagui et al., 2005), dado que los residuos de FVW presentan un alto contenido de materia orgánica fácilmente biodegradable, que se transforma rápidamente en ácidos grasos volátiles (AGV). Por consiguiente, la eliminación de sólidos volátiles se incrementa con el aumento de FVW en la mezcla. Ganesh et al. (2014) resumieron los resultados de la bibliografía sobre la digestión anaerobia de los residuos de frutas y verduras en una sola etapa y en dos etapas. En este estudio los resultados de la eliminación de SV están de acuerdo con los obtenidos de la bibliografía.

Por otro lado, los resultados del incremento de la eliminación de SV tienen la misma tendencia que la producción específica de biogás y de metano que están presentados por unidad de SV alimentado al reactor, representado en la figura 3.67.

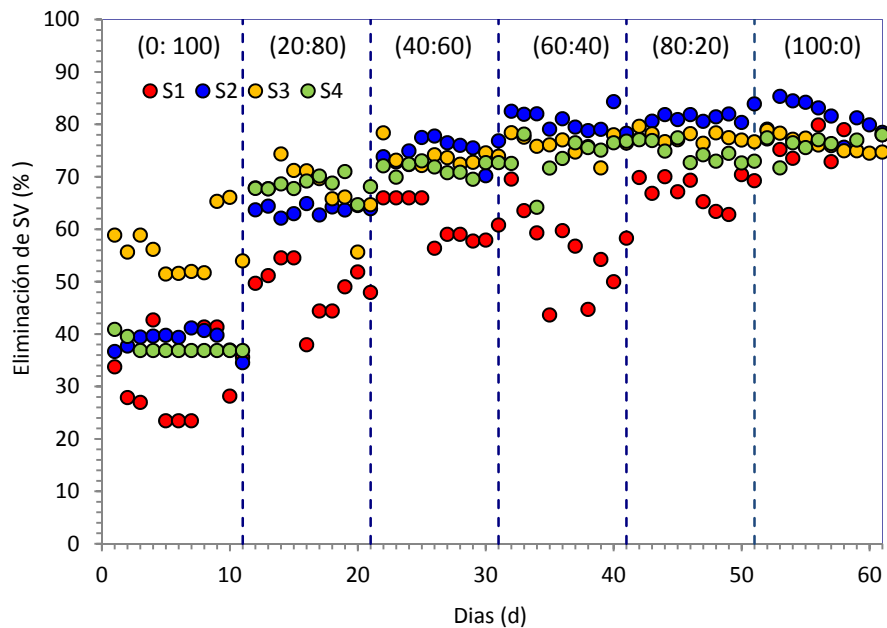


Figura 3.71. Evolución de la eliminación de SV en función de FVW_n/LMM_n

4. CONCLUSIONES

La digestión anaerobia de los residuos de frutas y verdura, los purines de cerdo y los lodos de depuradora se confirma como una solución viable para la gestión de estos residuos que se caracterizan con un importante potencial contaminador y patógeno. Además, estos residuos, después del tratamiento, regresan al suelo como fertilizante, mejorando de esta manera la calidad de los campos sin la adición de productos químicos, evitando asimismo las emisiones de gases de efecto invernadero. Por otra parte, la producción de biogás representa una valorización de enorme interés. A continuación se presentan las conclusiones generales obtenidas en este trabajo de investigación:

- i. De la comparación entre los dos modos de alimentación (discontinuo vs continuo) ensayados con residuos de pera se puede concluir que la alimentación en modo continuo permite tratar una cantidad dos veces mayor de residuos que la alimentación en modo discontinuo (9 vs 4,5 g L⁻¹d⁻¹). Asimismo, permite producir un volumen de metano mucho más elevado utilizando el mismo volumen de digestor y restringe la producción brusca de grandes cantidades de ácidos grasos que tiene lugar en el modo discontinuo. Estos ácidos grasos son los responsables de la disminución del pH y por lo tanto del colapso del digestor. Además, la alimentación en modo continuo permite reducir los costes de inversión y aumentar los ingresos energéticos y económicos en caso de aplicarlo en una planta.
- ii. La digestión anaerobia de purines de cerdo puede ser una buena opción para valorizar y estabilizar estos residuos sin necesidad de pretratamiento. Se observó que combinar los purines de cerdo de la salida de granja con la fracción sólida, ha mejorado la producción específica de metano en comparación a del purín de salida solo (0,158 L_{gsv}⁻¹ vs 0,249 L_{gsv}⁻¹). Para altas cargas orgánicas (COV) se detectó un incremento en la concentración de amonio y que puede provocar una moderada inhibición.
- iii. La mono-digestión de purines de cerdo se caracteriza por su baja producción de metano y el incremento de la concentración de amonio que puede inhibir el proceso a concentraciones altas. Por esta razón, se evaluó la codigestión de los purines de cerdo con residuos de fruta (pera y fresa). En el caso de residuos de pera, un estudio preliminar ha permitido de concluir que el tratamiento conjunto de ambos residuos (1/1, v/v) ha mejorado la producción de biogás y la producción específica de

metano ($0,158 \text{ Lg}_{\text{sv}}^{-1}$ vs $0,243 \text{ Lg}_{\text{sv}}^{-1}$) y ha reducido el riesgo de inhibición con amonio o la bajada de pH a causa de acumulación de ácidos grasos volátiles.

- iv. En el caso de los residuos de fresa, se investigó la mono-digestión de estos residuos en un amplio rango de cargas orgánicas (COV) y se detectó inhibición a una carga de $5,5 \text{ (g}_{\text{sv}} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1})$. También se ensayó la codigestión de los purines de cerdo y los residuos de fresa en el mismo COV a diferentes mezclas (RF/PC, en base a sólidos volátiles). Del tratamiento conjunto de ambos residuos se concluyó que la mezcla de los residuos de fresa y los purines de cerdo afectaba positivamente al proceso anaerobio, debido a la obtención de mejores condiciones como la relación de C/N, pH en el digestor y la dilución de los inhibidores como el amonio o AGV (debido a la capacidad tampón de los purines de cerdo). Todo ello incrementó la biodegradabilidad del sustrato mejorando los resultados, en términos, de volumen de biogás y de metano y de producción específica de metano. La ratio óptima es de (RF/PC): 85/15 que presenta el mejor rendimiento en metano en comparación con la monodigestión de los purines ($0,056 \text{ Lg}_{\text{sv}}^{-1}$ vs $0,261 \text{ Lg}_{\text{sv}}^{-1}$) incluso para la monodigestión de residuos de fresa ($0,231 \text{ Lg}_{\text{sv}}^{-1}$ vs $0,261 \text{ Lg}_{\text{sv}}^{-1}$). La codigestión de los purines de cerdo con los residuos de fruta es una opción clara para mejorar el biogás y la producción de metano y, por lo tanto, la viabilidad económica del proceso de digestión anaerobia.
- v. Se estudió el efecto de la carga orgánica sobre la digestión anaerobia de residuos de fruta y verdura generados en el mercado central para establecer la carga óptima para el funcionamiento del proceso de digestión anaerobia y para lograr la conversión eficiente de los residuos de fruta y de verdura (FVW) en biogás. Se observó que a una COV de $4,78 \text{ (g}_{\text{sv}} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1})$ se produjo la inhibición del proceso. Sin embargo, mediante la codigestión de residuos de FVW y lodos mixtos municipales a diferentes mezclas (FVW/LMM) y un tiempo de retención hidráulico constante, se consiguió que el rendimiento del digestor mejorara. La tasa de producción de biogás se incrementó seis veces con el incremento de la ratio FVW/LMM y la producción específica de metano pasó de $0,303 \text{ Lg}_{\text{sv}}^{-1}$ para la monodigestión de LMM hasta un máximo de $0,445 \text{ Lg}_{\text{sv}}^{-1}$ para la ratio 40:60 (FVW/LMM), asimismo se observó un incremento de la eliminación de sólidos volátiles de 39 % a 82 %. La estabilidad del digestor se comprobó mediante los principales parámetros, que permanecen constantes durante los 10 días de cada

ensayo. Estos resultados han sido obtenidos para COV que están por encima de otros valores de la bibliografía, probablemente debido a la amplia variedad de fruta y verdura en la mezcla de FVW utilizados.

- vi. Se investigó el efecto de la estacionalidad de los residuos de fruta y verdura generados en los mercados centrales y de los lodos municipales sobre el proceso de codigestión. Los resultados obtenidos reflejan que la estacionalidad afecta de manera ligera a las características físico-químicas de ambos sustratos. En términos de tasa de producción de biogás y de producción específica de metano, la codigestión de FVW y LMM de todas las estaciones del año presenta valores relativamente similares



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

5. PUBLICACIONES

En este apartado se presentan las siguientes publicaciones que forman parte de la presente Tesis Doctoral.

P1. Artículos publicados en revistas indexadas

- Arhoun, B., Bakkali, A., El Mail, R., Rodriguez-Maroto, J.M., Garcia-Herruzo, F., 2013. *Biogas production from pear residues using sludge from a wastewater treatment plant digester*. Influence of the feed delivery procedure. *Bioresour. Technol.* 127, 242–247. doi:10.1016/j.biortech.2012.09.075
- Arhoun, B., Lahoz, C., Abdala., Rodriguez-Maroto, J.M., Garcia-Herruzo, F., Vereda, C. *Production of biogas from co-digestion of livestock and agricultural residues. A case study* (Journal of Environmental Science and Health, Part A).

P2. Artículos enviados

- Arhoun, B., Lahoz, C., Rodriguez-Maroto, J.M., Garcia-Herruzo, F., Vereda, C. *Anaerobic co-digestion of municipal sewage sludge and fruit/vegetable waste: effect of different mixtures on digester stability and methane yield* (Waste Management).

P3. Artículos en preparación

- Anaerobic digestion of pig slurry from South Spanish farms: effect of pretreatment and co-substrate addition.
- Anaerobic co-digestion of municipal sewage sludge and fruit/vegetable waste: effect of seasonality.

P4. Publicaciones en congresos

- Arhoun, B., Lahoz, C., Rodriguez-Maroto, J.M., Garcia-Herruzo, F., Vereda, C. *Anaerobic co-digestion of municipal sewage sludge and fruit/vegetable waste: effect of different mixtures on digester stability and methane yield*. 6th International Symposium on Energy from Biomass and Waste. 14-17 Noviembre 201, Venice –Italy.
- B. Arhoun, C. Gómez Lahoz, J.M. Rodriguez-Maroto, F. Garcia-Herruzo, and C. Vereda Alonso. *Anaerobic co-digestion of pig manure with various concentrations of strawberry residues*. 1st International Workshop on Biorefinery of Lignocellulosic Materials. 9-12 Junio 2015, Córdoba – España.
- B. Arhoun, C. Gómez Lahoz, J.M. Rodriguez-Maroto, F. Garcia-Herruzo, and C. Vereda Alonso. *Co-digestion of mixed sewage sludge and fruit and vegetable wastes*.

effect of different mixtures on biogas yield. 1st International Workshop on Biorefinery of Lignocellulosic Materials. 9-12 Junio 2015, Córdoba – España.

- B. Arhoun, M.D. Villen-Guzman, A. Bakkali, R. El Mail, F. García-Herruzo, C. Gómez-Lahoz. *Effect of the feed procedure on production of biogas from anaerobic digestion of pear residues using a CSTR digester*. The International Workshop Waste and Energy. 15-17 Octubre 2014. Tetuán, Marruecos.
- B. Arhoun, M.D. Villen-Guzman, A. Bakkali, R. El Mail, F. García-Herruzo, C. Gómez-Lahoz. *Influence of alkalinity addition on biomethanization of fruit and vegetable waste and sewage sludge performance*. batch study. The International Workshop Waste and Energy. 15-17 Octubre 2014. Tetuán, Marruecos.
- Arhoun, B., Villen-Guzman, M.D., Bakkali, A., El Mail, R., Paz-Garcia, J.M., Garcia-Herruzo, F. Anaerobic co-digestion of pear residues and sewage sludge using a CSTR digester. Influence of the feed procedure. 13rd World on Anaerobic Digestion congress. 25-28 Junio 2013. Santiago de Compostela-España.
- Arhoun, B., Villen-Guzman, M.D., Bakkali, A., El Mail, R., Paz-Garcia, J.M., Rodríguez-Maroto, J.M. Effect of NaHCO₃ addition on the anaerobic co-digestion of fruit and vegetable waste and sewage sludge performance. 13rd World on Anaerobic Digestion congress. 25-28 Junio 2013. Santiago de Compostela-España.
- Arhoun, B., Bakkali, A., El Mail, R., Rodríguez-Maroto, J.M., Garcia-Herruzo, F. Biogas Generation from Pear Residues. 12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering. 15-18 Noviembre 2011. Barcelona, España.

6. BIBLIOGRAFIA

- Abatzoglou, N., Boivin, S., 2009. A review of biogas purification processes. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 3, 42–71. doi:10.1002/bbb.117
- Abbasi, T., Tauseef, S.M., Abbasi, S.A., 2012. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation—An overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16, 3228–3242. doi:10.1016/j.rser.2012.02.046
- ADAP, 2013. Asociación de Empresas para el Desimpacto Ambiental de los Purines.
- Alatríste-Mondragón, F., Samar, P., Cox, H.H.J., Ahring, B.K., Iranpour, R., 2006. Anaerobic Codigestion of Municipal, Farm, and Industrial Organic Wastes: A Survey of Recent Literature. *Water Environ. Res.* 78, 607–636.
- Álvarez, J.A., Otero, L., Lema, J.M., 2010. A methodology for optimising feed composition for anaerobic co-digestion of agro-industrial wastes. *Bioresour. Technol.* 101, 1153–1158. doi:10.1016/j.biortech.2009.09.061
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Bodiroza, V., Pötsch, E., Zollitsch, W., 2006. Optimising methane yield from anaerobic digestion of manure: Effects of dairy systems and of glycerine supplementation. *Int. Congr. Ser., Greenhouse Gases and Animal Agriculture: An Update. Proceedings of the 2nd International Conference on Greenhouse Gases and Animal Agriculture, held in Zurich, Switzerland between 20 and 24 September 2005* 1293, 217–220. doi:10.1016/j.ics.2006.03.007
- Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1992. Effect of the clay mineral bentonite on ammonia inhibition of anaerobic thermophilic reactors degrading animal waste. *Biodegradation* 3, 409–414. doi:10.1007/BF00240362
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., 2003. Codigestion of manure and organic wastes in centralized biogas plants. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 109, 95–105. doi:10.1385/ABAB:109:1-3:95
- Apha, AWWA, published jointly A.P.H., Wef, A.W.W., Federation, W.E., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D., Franson, M.A.H., 1999. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Edición: 20th Revised edition. ed. American Water Works Association, US, Washington, DC.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreè, J., Dewil, R., 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Prog. Energy Combust. Sci.* 34, 755–781. doi:10.1016/j.pecs.2008.06.002
- Arhoun, B., Bakkali, A., El Mail, R., Rodriguez-Maroto, J.M., Garcia-Herruzo, F., 2013. Biogas production from pear residues using sludge from a wastewater treatment plant digester. Influence of the feed delivery procedure. *Bioresour. Technol.* 127, 242–247. doi:10.1016/j.biortech.2012.09.075
- Asam, Z.-Z., Poulsen, T.G., Nizami, A.-S., Rafique, R., Kiely, G., Murphy, J.D., 2011. How can we improve biomethane production per unit of feedstock in biogas plants? *Appl. Energy* 88, 2013–2018. doi:10.1016/j.apenergy.2010.12.036
- Astals, S., Musenze, R.S., Bai, X., Tannock, S., Tait, S., Pratt, S., Jensen, P.D., 2015. Anaerobic co-digestion of pig manure and algae: Impact of intracellular algal products recovery on co-digestion performance. *Bioresour. Technol.* 181, 97–104. doi:10.1016/j.biortech.2015.01.039
- Astals, S., Nolla-Ardèvol, V., Mata-Alvarez, J., 2012. Anaerobic co-digestion of pig manure and crude glycerol at mesophilic conditions: Biogas and digestate. *Bioresour. Technol.* 110, 63–70. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.080
- Athanasoulia, E., Melidis, P., Aivasidis, A., 2014. Co-digestion of sewage sludge and crude glycerol from biodiesel production. *Renew. Energy* 62, 73–78. doi:10.1016/j.renene.2013.06.040

- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T.M., Siegrist, H., Vavilin, V.A., 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Sci. Technol.* 45, 65–73.
- Bere, L.D., 2000. Anaerobic digestion of solid waste: state-of-the-art. *Water Sci. Technol.* 41, 283–290.
- Blanc, F.C., Molof, A.H., 1973. Electrode Potential Monitoring and Electrolytic Control in Anaerobic Digestion. *J. Water Pollut. Control Fed.* 45, 655–667.
- Boone, D.R., Xun, L., 1987. Effects of pH, Temperature, and Nutrients on Propionate Degradation by a Methanogenic Enrichment Culture. *Appl. Environ. Microbiol.* 53, 1589–1592.
- Borowski, S., 2015. Co-digestion of the hydromechanically separated organic fraction of municipal solid waste with sewage sludge. *J. Environ. Manage.* 147, 87–94. doi:10.1016/j.jenvman.2014.09.013
- Borowski, S., Kubacki, P., 2015. Co-digestion of pig slaughterhouse waste with sewage sludge. *Waste Manag.* 40, 119–126. doi:10.1016/j.wasman.2015.03.021
- Bouallagui, H., Ben Cheikh, R., Marouani, L., Hamdi, M., 2003. Mesophilic biogas production from fruit and vegetable waste in a tubular digester. *Bioresour. Technol.* 86, 85–89. doi:10.1016/S0960-8524(02)00097-4
- Bouallagui, H., Haouari, O., Touhami, Y., Ben Cheikh, R., Marouani, L., Hamdi, M., 2004. Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste. *Process Biochem.* 39, 2143–2148. doi:10.1016/j.procbio.2003.11.022
- Bouallagui, H., Lahdheb, H., Ben Romdan, E., Rachdi, B., Hamdi, M., 2009. Improvement of fruit and vegetable waste anaerobic digestion performance and stability with co-substrates addition. *J. Environ. Manage.* 90, 1844–1849. doi:10.1016/j.jenvman.2008.12.002
- Bouallagui, H., Touhami, Y., Ben Cheikh, R., Hamdi, M., 2005. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochem.* 40, 989–995. doi:10.1016/j.procbio.2004.03.007
- Boyle, W.C., 1977. ENERGY RECOVERY FROM SANITARY LANDFILLS - A REVIEW, in: *Microbial Energy Conversion*. Pergamon, pp. 119–138.
- Carlsson, M., Lagerkvist, A., Morgan-Sagastume, F., 2012. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Manag.* 32, 1634–1650. doi:10.1016/j.wasman.2012.04.016
- Castillo M., E.F., Cristancho, D.E., Victor Arellano, A., 2006. Study of the operational conditions for anaerobic digestion of urban solid wastes. *Waste Manag.* 26, 546–556. doi:10.1016/j.wasman.2005.06.003
- Cecchi, F., Traverso, P.G., Cescon, P., 1986. Anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid wastes — digester performance. *Sci. Total Environ., Man's Role in Changing the Global Environment* 56, 183–197. doi:10.1016/0048-9697(86)90323-2
- Cecchi, F., Traverso, P.G., Perin, G., Vallini, G., 1988. Comparison of co-digestion performance of two differently collected organic fractions of municipal solid waste with sewage sludges. *Environ. Technol. Lett.* 9, 391–400. doi:10.1080/09593338809384582
- Chae, K.J., Jang, A., Yim, S.K., Kim, I.S., 2008. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. *Bioresour. Technol.* 99, 1–6. doi:10.1016/j.biortech.2006.11.063

- Chen, C., Zheng, D., Liu, G., Deng, L., Long, Y., Fan, Z., 2015. Continuous dry fermentation of swine manure for biogas production. *Waste Manag.* 38, 436–442. doi:10.1016/j.wasman.2014.12.024
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 4044–4064. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.057
- Chynoweth, D.P., Owens, J.M., Legrand, R., 2001. Renewable methane from anaerobic digestion of biomass. *Renew. Energy* 22, 1–8. doi:10.1016/S0960-1481(00)00019-7
- Colaric, M., Stampar, F., Hudina, M., 2007. Content levels of various fruit metabolites in the “Conference” pear response to branch bending. *Sci. Hortic.* 113, 261–266. doi:10.1016/j.scienta.2007.03.016
- Converti, A., Borghi, A.D., Zilli, M., Arni, S., Borghi, M.D., 1999. Anaerobic digestion of the vegetable fraction of municipal refuses: mesophilic versus thermophilic conditions. *Bioprocess Eng.* 21, 371–376. doi:10.1007/s004490050689
- Cuetos, M.J., Gómez, X., Otero, M., Morán, A., 2008. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Biochem. Eng. J.* 40, 99–106. doi:10.1016/j.bej.2007.11.019
- de Baere, L.A., Devocht, M., Van Assche, P., Verstraete, W., 1984. Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on methanogenic associations. *Water Res.* 18, 543–548. doi:10.1016/0043-1354(84)90201-X
- Demirer, G.N., Chen, S., 2005. Two-phase anaerobic digestion of unscreened dairy manure. *Process Biochem.* 40, 3542–3549. doi:10.1016/j.procbio.2005.03.062
- Deng, L., Li, Y., Chen, Z., Liu, G., Yang, H., 2014. Separation of swine slurry into different concentration fractions and its influence on biogas fermentation. *Appl. Energy* 114, 504–511. doi:10.1016/j.apenergy.2013.10.018
- Dennehy, C., Lawlor, P.G., Croize, T., Jiang, Y., Morrison, L., Gardiner, G.E., Zhan, X., 2016. Synergism and effect of high initial volatile fatty acid concentrations during food waste and pig manure anaerobic co-digestion. *Waste Manag.* 56, 173–180. doi:10.1016/j.wasman.2016.06.032
- Deublein, D., Steinhauser, A., 2010. *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*, 2 edition. ed. Wiley-VCH, Weinheim.
- Di Maria, F., Sordi, A., Cirulli, G., Gigliotti, G., Massaccesi, L., Cucina, M., 2014. Co-treatment of fruit and vegetable waste in sludge digesters. An analysis of the relationship among bio-methane generation, process stability and digestate phytotoxicity. *Waste Manag.* 34, 1603–1608. doi:10.1016/j.wasman.2014.05.017
- Di Maria, F., Sordi, A., Cirulli, G., Micale, C., 2015. Amount of energy recoverable from an existing sludge digester with the co-digestion with fruit and vegetable waste at reduced retention time. *Appl. Energy* 150, 9–14. doi:10.1016/j.apenergy.2015.01.146
- Duan, N., Dong, B., Wu, B., Dai, X., 2012. High-solid anaerobic digestion of sewage sludge under mesophilic conditions: Feasibility study. *Bioresour. Technol.* 104, 150–156. doi:10.1016/j.biortech.2011.10.090
- El-Mashad, H.M., van Loon, W.K.P., Zeeman, G., 2003. A Model of Solar Energy Utilisation in the Anaerobic Digestion of Cattle Manure. *Biosyst. Eng.* 84, 231–238. doi:10.1016/S1537-5110(02)00245-3
- Esteban, M., 2014. Co-digestión anaerobia de lodo de EDAR con residuos orgánicos de diferente naturaleza: combinación de técnicas experimentales y herramientas matemáticas (Tesis doctoral). Universidad de Navarra, Donostia – San Sebastián.
- EurObserv'ER, 2016. The EurObserv'ER barometer.

- EurObserv'ER, 2015. 15th annual overview barometer | EurObserv'ER.
- FAO, 2011. Manual de biogás. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.
- FAOSTAT, 2014a. (Statistical Office of the European Communities) [WWW Document]. URL <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QA> (accessed 1.4.17).
- FAOSTAT, 2014b. FAOSTAT [WWW Document]. URL <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QA> (accessed 1.6.17).
- Fernández, J., Pérez, M., Romero, L.I., 2008. Effect of substrate concentration on dry mesophilic anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). *Bioresour. Technol.* 99, 6075–6080. doi:10.1016/j.biortech.2007.12.048
- Fernández, J.M., Omil, F., Méndez, R., Lema, J.M., 2001. Anaerobic treatment of fibreboard manufacturing wastewaters in a pilot scale hybrid usbf reactor. *Water Res.* 35, 4150–4158. doi:10.1016/S0043-1354(01)00152-X
- Fernández Rodríguez, J., Pérez, M., Romero, L.I., 2012. Mesophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: Optimisation of the semicontinuous process. *Chem. Eng. J.* 193–194, 10–15. doi:10.1016/j.cej.2012.04.018
- Ferreira, L., Duarte, E., Figueiredo, D., 2012. Utilization of wasted sardine oil as co-substrate with pig slurry for biogas production – A pilot experience of decentralized industrial organic waste management in a Portuguese pig farm. *Bioresour. Technol.* 116, 285–289. doi:10.1016/j.biortech.2012.03.063
- Fezzani, B., Ben Cheikh, R., 2010. Two-phase anaerobic co-digestion of olive mill wastes in semi-continuous digesters at mesophilic temperature. *Bioresour. Technol.* 101, 1628–1634. doi:10.1016/j.biortech.2009.09.067
- Fierro, J., Gómez, X., Murphy, J.D., 2014. What is the resource of second generation gaseous transport biofuels based on pig slurries in Spain? *Appl. Energy* 114, 783–789. doi:10.1016/j.apenergy.2013.08.024
- Fonoll, X., Astals, S., Dosta, J., Mata-Alvarez, J., 2015. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and fruit wastes: Evaluation of the transitory states when the co-substrate is changed. *Chem. Eng. J.* 262, 1268–1274. doi:10.1016/j.cej.2014.10.045
- Forster-Carneiro, T., Pérez, M., Romero, L.I., 2008. Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 99, 6763–6770. doi:10.1016/j.biortech.2008.01.052
- Fountoulakis, M.S., Petousi, I., Manios, T., 2010. Co-digestion of sewage sludge with glycerol to boost biogas production. *Waste Manag., Anaerobic Digestion (AD) of Solid WasteAnaerobic Digestion* 30, 1849–1853. doi:10.1016/j.wasman.2010.04.011
- Fujita, M., Scharer, J.M., Moo-Young, M., 1980. Effect of corn stover addition on the anaerobic digestion of swine manure. *Agric. Wastes* 2, 177–184. doi:10.1016/0141-4607(80)90014-1
- Gallert, C., Bauer, S., Winter, J., 1998. Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50, 495–501. doi:10.1007/s002530051326
- Ganesh, R., Torrijos, M., Sousbie, P., Lugardon, A., Steyer, J.P., Delgenes, J.P., 2014. Single-phase and two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: Comparison of start-up, reactor stability and process performance. *Waste Manag.* 34, 875–885. doi:10.1016/j.wasman.2014.02.023
- Gerardi, M.H., 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*, 1 edition. ed. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J.

- Gómez, X., Cuetos, M.J., Cara, J., Morán, A., García, A.I., 2006. Anaerobic co-digestion of primary sludge and the fruit and vegetable fraction of the municipal solid wastes: Conditions for mixing and evaluation of the organic loading rate. *Renew. Energy* 31, 2017–2024. doi:10.1016/j.renene.2005.09.029
- González, I.C., 2015. Generación, caracterización y tratamiento de lodos de edar (Tesis doctoral). Córdoba.
- Guermoud, N., Ouadjnia, F., Abdelmalek, F., Taleb, F., addou, A., 2009. Municipal solid waste in Mostaganem city (Western Algeria). *Waste Manag.* 29, 896–902. doi:10.1016/j.wasman.2008.03.027
- Gunaseelan, V.N., 2004. Biochemical methane potential of fruits and vegetable solid waste feedstocks. *Biomass Bioenergy* 26, 389–399. doi:10.1016/j.biombioe.2003.08.006
- Hagos, K., Zong, J., Li, D., Liu, C., Lu, X., 2016. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renew. Sustain. Energy Rev.* doi:10.1016/j.rser.2016.11.184
- HANSEN, K.H., ANGELIDAKI, I., AHRING, B.K., 1998. ANAEROBIC DIGESTION OF SWINE MANURE: INHIBITION BY AMMONIA. *Water Res.* 32, 5–12. doi:10.1016/S0043-1354(97)00201-7
- Hartmann, H., Ahring, B.K., 2006. Strategies for the anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: an overview. *Water Sci. Technol.* 53, 7–22. doi:10.2166/wst.2006.231
- Hashimoto, A.G., 1983. Conversion of straw–manure mixtures to methane at mesophilic and thermophilic temperatures. *Biotechnol. Bioeng.* 25, 185–200. doi:10.1002/bit.260250115
- Hills, D.J., 1979. Effects of carbon: Nitrogen ratio on anaerobic digestion of dairy manure. *Agric. Wastes* 1, 267–278. doi:10.1016/0141-4607(79)90011-8
- Hills, D.J., Roberts, D.W., 1981. Anaerobic digestion of dairy manure and field crop residues. *Agric. Wastes* 3, 179–189. doi:10.1016/0141-4607(81)90026-3
- Hilton, B.L., Oleszkiewicz, J.A., 1988. Sulfide-Induced Inhibition of Anaerobic Digestion. *J. Environ. Eng.* 114. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(1988)114:6(1377)
- Hjorth, M., Christensen, K.V., Christensen, M.L., Sommer, S.G., 2010. Solid—liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 30, 153–180. doi:10.1051/agro/2009010
- Holm-Nielsen, J.B., Al Seadi, T., Oleskowicz-Popiel, P., 2009. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. *Bioresour. Technol.*, OECD Workshop: Livestock Waste Treatment Systems of the Future: A Challenge to Environmental Quality, Food Safety, and Sustainability 100, 5478–5484. doi:10.1016/j.biortech.2008.12.046
- IDAE, 2011. Plan de Energías Renovables 2011- 2020. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía.
- IDAE, 2005. Plan de Energías Renovables. Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía.
- INE, 2016. Notas de prensa. Instituto Nacional de Estadística.
- Jiménez, J., Guardia-Puebla, Y., Cisneros-Ortiz, M.E., Morgan-Sagastume, J.M., Guerra, G., Noyola, A., 2015. Optimization of the specific methanogenic activity during the anaerobic co-digestion of pig manure and rice straw, using industrial clay residues as inorganic additive. *Chem. Eng. J.* 259, 703–714. doi:10.1016/j.cej.2014.08.031
- Kafle, G.K., Kim, S.H., 2013. Anaerobic treatment of apple waste with swine manure for biogas production: Batch and continuous operation. *Appl. Energy* 103, 61–72. doi:10.1016/j.apenergy.2012.10.018

- Kayhanian, M., 1999. Ammonia Inhibition in High-Solids Biogasification: An Overview and Practical Solutions. *Environ. Technol.* 20, 355–365. doi:10.1080/09593332008616828
- Khalid, A., Arshad, M., Anjum, M., Mahmood, T., Dawson, L., 2011. The anaerobic digestion of solid organic waste. *Waste Manag.* 31, 1737–1744. doi:10.1016/j.wasman.2011.03.021
- Kim, H.-W., Nam, J.-Y., Shin, H.-S., 2011. A comparison study on the high-rate co-digestion of sewage sludge and food waste using a temperature-phased anaerobic sequencing batch reactor system. *Bioresour. Technol.* 102, 7272–7279. doi:10.1016/j.biortech.2011.04.088
- Kim, H.-W., Shin, H.-S., Han, S.-K., Oh, S.-E., 2007. Response Surface Optimization of Substrates for Thermophilic Anaerobic Codigestion of Sewage Sludge and Food Waste. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 57, 309–318. doi:10.1080/10473289.2007.10465334
- Kim, J., Park, C., Kim, T.-H., Lee, M., Kim, S., Kim, S.-W., Lee, J., 2003. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge. *J. Biosci. Bioeng.* 95, 271–275. doi:10.1016/S1389-1723(03)80028-2
- Kim, M., Gomec, C.Y., Ahn, Y., Speece, R.E., 2003. Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion. *Environ. Technol.* 24, 1183–1190. doi:10.1080/09593330309385659
- Kivaissi, A.K., Mtila, M., 1997. Production of biogas from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) (Mart) (Solms) in a two-stage bioreactor. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 14, 125–131. doi:10.1023/A:1008845005155
- Koster, I.W., Rinzema, A., de Vegt, A.L., Lettinga, G., 1986. Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. *Water Res.* 20, 1561–1567. doi:10.1016/0043-1354(86)90121-1
- Kroeker, E.J., Schulte, D.D., Sparling, A.B., Lapp, H.M., 1979. Anaerobic Treatment Process Stability. *J. Water Pollut. Control Fed.* 51, 718–727.
- Kwietniewska, E., Tys, J., 2014. Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 34, 491–500. doi:10.1016/j.rser.2014.03.041
- Lahoz, C.G., Maroto, J.M.R., Herruzo, F.G., Alonso, C.V., 2006. Producción de biogás a partir de residuos vegetales (II): Biorreactores anaeróbicos. *Ing. Quím.* 124–128.
- Lee, D.H., Behera, S.K., Kim, J.W., Park, H.-S., 2009. Methane production potential of leachate generated from Korean food waste recycling facilities: A lab-scale study. *Waste Manag.* 29, 876–882. doi:10.1016/j.wasman.2008.06.033
- Lettinga, G., 1995. Anaerobic digestion and wastewater treatment systems. *Antonie Van Leeuwenhoek* 67, 3–28. doi:10.1007/BF00872193
- Li, K., Liu, R., Sun, C., 2016. A review of methane production from agricultural residues in China. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 54, 857–865. doi:10.1016/j.rser.2015.10.103
- Lin, J., Zuo, J., Gan, L., Li, P., Liu, F., Wang, K., Chen, L., Gan, H., 2011. Effects of mixture ratio on anaerobic co-digestion with fruit and vegetable waste and food waste of China. *J. Environ. Sci.* 23, 1403–1408. doi:10.1016/S1001-0742(10)60572-4
- Lindorfer, H., Corcoba, A., Vasilieva, V., Braun, R., Kirchmayr, R., 2008. Doubling the organic loading rate in the co-digestion of energy crops and manure – A full scale case study. *Bioresour. Technol.* 99, 1148–1156. doi:10.1016/j.biortech.2007.02.033

- Lissens, G., Vandevivere, P., Baere, L.D., Biey, E.M., Verstraete, W., 2001. Solid waste digestors: process performance and practice for municipal solid waste digestion. *Water Sci. Technol.* 44, 91–102.
- Liu, C., Yuan, X., Zeng, G., Li, W., Li, J., 2008. Prediction of methane yield at optimum pH for anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste. *Bioresour. Technol.* 99, 882–888. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.013
- Liu, H.W., Walter, H.K., Vogt, G.M., Vogt, H.S., Holbein, B.E., 2002. Steam pressure disruption of municipal solid waste enhances anaerobic digestion kinetics and biogas yield. *Biotechnol. Bioeng.* 77, 121–130. doi:10.1002/bit.10130
- Liu, X., Wang, W., Shi, Y., Zheng, L., Gao, X., Qiao, W., Zhou, Y., 2012. Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal biomass waste and waste activated sludge in China: Effect of organic loading rate. *Waste Manag., Special Thematic Issue: Waste Management in Developing Countries* 32, 2056–2060. doi:10.1016/j.wasman.2012.03.003
- Liu, Y., Miller, S.A., Safferman, S.I., 2009. Screening co-digestion of food waste water with manure for biogas production. *Biofuels Bioprod. Biorefining* 3, 11–19. doi:10.1002/bbb.120
- Llabrés-Luengo, P., Mata-Alvarez, J., 1988. The Hydrolytic step in a dry digestion system. *Biol. Wastes* 23, 25–37. doi:10.1016/0269-7483(88)90042-0
- Luste, S., Luostarinen, S., 2010. Anaerobic co-digestion of meat-processing by-products and sewage sludge – Effect of hygienization and organic loading rate. *Bioresour. Technol.* 101, 2657–2664. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.071
- MAPAMA, 2016a. MINISTERIO DE AGRICULTURA Y PESCA, ALIMENTACIÓN Y MEDIO AMBIENTE. URL <http://www.mapama.gob.es/es/cambio-climatico/temas/cumbre-cambio-climatico-cop21/> (accessed 1.6.17).
- MAPAMA, 2016b. Anuario de Estadística 2015. Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente.
- MAPAMA, 2012. Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. URL <http://www.mapama.gob.es/es/agricultura/temas/producciones-agricolas/frutas-y-hortalizas/> (accessed 1.6.17).
- MAPAMA, 2010. EL SECTOR DEL BIOGÁS AGROINDUSTRIAL EN ESPAÑA. Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente.
- MAPAMA, 2009. Caracterización de los lodos de depuradoras generados en España. MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, Y MEDIO RURAL Y MARINO.
- MAPAMA, 2008a. Plan Nacional Integrado de Residuos para el período 2008-2015. MINISTERIO DE MEDIO AMBIENTE, Y MEDIO RURAL Y MARINO.
- MAPAMA, 2008b. Plan de Biodigestión de Purines. Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente.
- Maragkaki, A.E., Fountoulakis, M., Gypakis, A., Kyriakou, A., Lasaridi, K., Manios, T., 2017. Pilot-scale anaerobic co-digestion of sewage sludge with agro-industrial by-products for increased biogas production of existing digesters at wastewater treatment plants. *Waste Manag.* 59, 362–370. doi:10.1016/j.wasman.2016.10.043
- Martín, M.A., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, A., 2010. Biomethanization of orange peel waste. *Bioresour. Technol.* 101, 8993–8999. doi:10.1016/j.biortech.2010.06.133
- Martín-González, L., Font, X., Vicent, T., 2013. Alkalinity ratios to identify process imbalances in anaerobic digesters treating source-sorted organic fraction of municipal wastes. *Biochem. Eng. J.* 76, 1–5. doi:10.1016/j.bej.2013.03.016
- Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., Llabrés, P., Pavan, P., 1992. Anaerobic digestion of the Barcelona central food market organic wastes. Plant design and feasibility study. *Bioresour. Technol.* 42, 33–42. doi:10.1016/0960-8524(92)90085-C

- Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., Pavan, P., Llabres, P., 1990. The performances of digesters treating the organic fraction of municipal solid wastes differently sorted. *Biol. Wastes* 33, 181–199. doi:10.1016/0269-7483(90)90004-C
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Macé, S., Astals, S., 2011. Codigestion of solid wastes: A review of its uses and perspectives including modeling. *Crit. Rev. Biotechnol.* 31, 99–111. doi:10.3109/07388551.2010.525496
- Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S., 2014. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 36, 412–427. doi:10.1016/j.rser.2014.04.039
- Mata-Alvarez, J., Macé, S., Llabrés, P., 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresour. Technol.* 74, 3–16. doi:10.1016/S0960-8524(00)00023-7
- McMahon, K.D., Stroot, P.G., Mackie, R.I., Raskin, L., 2001. Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions—II: microbial population dynamics. *Water Res.* 35, 1817–1827. doi:10.1016/S0043-1354(00)00438-3
- MINETAD, 2015. LA ENERGÍA 2014 EN ESPAÑA. Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital.
- MINETAD, 2010. Plan de Acción Nacional de Energías Renovables (PANER) 2011-2020 -. Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital.
- Molinuevo-Salces, B., González-Fernández, C., Gómez, X., García-González, M.C., Morán, A., 2012. Vegetable processing wastes addition to improve swine manure anaerobic digestion: Evaluation in terms of methane yield and SEM characterization. *Appl. Energy* 91, 36–42. doi:10.1016/j.apenergy.2011.09.010
- Montusiewicz, A., Lebiocika, M., 2011. Co-digestion of intermediate landfill leachate and sewage sludge as a method of leachate utilization. *Bioresour. Technol.* 102, 2563–2571. doi:10.1016/j.biortech.2010.11.105
- Moo Hur, J., Chang, D., Chung, T.H., 1999. Dynamic process response to sludge thickening behaviors in the anaerobic sequencing batch reactor treating high-solids-content waste. *J. Biosci. Bioeng.* 87, 525–530. doi:10.1016/S1389-1723(99)80104-2
- Mosey, F.E., Fernandes, X.A., 1988. PATTERNS OF HYDROGEN IN BIOGAS FROM THE ANAEROBIC DIGESTION OF MILK-SUGARS, in: *Water Pollution Research and Control Brighton*. Pergamon, pp. 187–196.
- Murto, M., Björnsson, L., Mattiasson, B., 2004. Impact of food industrial waste on anaerobic co-digestion of sewage sludge and pig manure. *J. Environ. Manage.* 70, 101–107. doi:10.1016/j.jenvman.2003.11.001
- Nielfa, A., Cano, R., Fdz-Polanco, M., 2015. Theoretical methane production generated by the co-digestion of organic fraction municipal solid waste and biological sludge. *Biotechnol. Rep.* 5, 14–21. doi:10.1016/j.btre.2014.10.005
- Nielsen, H.B., Heiske, S., 2011. Anaerobic digestion of macroalgae: methane potentials, pre-treatment, inhibition and co-digestion. *Water Sci. Technol.* 64, 1723–1729. doi:10.2166/wst.2011.654
- Noutsopoulos, C., Mamais, D., Antoniou, K., Avramides, C., Oikonomopoulos, P., Fountoulakis, I., 2013. Anaerobic co-digestion of grease sludge and sewage sludge: The effect of organic loading and grease sludge content. *Bioresour. Technol.* 131, 452–459. doi:10.1016/j.biortech.2012.12.193
- Palatsi, J., Laurenzi, M., Andrés, M.V., Flotats, X., Nielsen, H.B., Angelidaki, I., 2009. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic

- thermophilic biogas reactors. *Bioresour. Technol.* 100, 4588–4596. doi:10.1016/j.biortech.2009.04.046
- Panichnumsin, P., Nopharatana, A., Ahring, B., Chaiprasert, P., 2010. Production of methane by co-digestion of cassava pulp with various concentrations of pig manure. *Biomass Bioenergy* 34, 1117–1124. doi:10.1016/j.biombioe.2010.02.018
- Philippe, F.-X., Nicks, B., 2015. Review on greenhouse gas emissions from pig houses: Production of carbon dioxide, methane and nitrous oxide by animals and manure. *Agric. Ecosyst. Environ.* 199, 10–25. doi:10.1016/j.agee.2014.08.015
- Pitk, P., Kaparaju, P., Palatsi, J., Affes, R., Vilu, R., 2013. Co-digestion of sewage sludge and sterilized solid slaughterhouse waste: Methane production efficiency and process limitations. *Bioresour. Technol.* 134, 227–232. doi:10.1016/j.biortech.2013.02.029
- Poggi-Varaldo, H.M., Rodríguez-Vázquez, R., Fernández-Villagómez, G., Esparza-García, F., 1997. Inhibition of mesophilic solid-substrate anaerobic digestion by ammonia nitrogen. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47, 284–291. doi:10.1007/s002530050928
- Prapasongsa, T., Christensen, P., Schmidt, J.H., Thrane, M., 2010. LCA of comprehensive pig manure management incorporating integrated technology systems. *J. Clean. Prod.* 18, 1413–1422. doi:10.1016/j.jclepro.2010.05.015
- Rajagopal, R., Massé, D.I., Singh, G., 2013. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresour. Technol.* 143, 632–641. doi:10.1016/j.biortech.2013.06.030
- Rajeshwari, K.V., Balakrishnan, M., Kansal, A., Lata, K., Kishore, V.V.N., 2000. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4, 135–156. doi:10.1016/S1364-0321(99)00014-3
- Razaviarani, V., Buchanan, I.D., Malik, S., Katalambula, H., 2013. Pilot-scale anaerobic co-digestion of municipal wastewater sludge with restaurant grease trap waste. *J. Environ. Manage.* 123, 26–33. doi:10.1016/j.jenvman.2013.03.021
- Regueiro, L., Carballa, M., Álvarez, J.A., Lema, J.M., 2012. Enhanced methane production from pig manure anaerobic digestion using fish and biodiesel wastes as co-substrates. *Bioresour. Technol.* 123, 507–513. doi:10.1016/j.biortech.2012.07.109
- Riaño, B., Molinuevo, B., García-González, M.C., 2011. Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater. *Bioresour. Technol.* 102, 4131–4136. doi:10.1016/j.biortech.2010.12.077
- Rittmann, B.E., McCarty, 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. Bruce E. Rittmann, Perry L. McCarty. McGraw-Hill.
- Robra, S., Serpa da Cruz, R., de Oliveira, A.M., Neto, J.A.A., Santos, J.V., 2010. Generation of biogas using crude glycerin from biodiesel production as a supplement to cattle slurry. *Biomass Bioenergy* 34, 1330–1335. doi:10.1016/j.biombioe.2010.04.021
- Rodríguez-Abalde, Á., Flotats, X., Fernández, B., 2016. Optimization of the anaerobic co-digestion of pasteurized slaughterhouse waste, pig slurry and glycerine. *Waste Manag.* doi:10.1016/j.wasman.2016.12.022
- Ruiz, C., Torrijos, M., Sousbie, P., Martinez, J.L., Moletta, R., 2001. The anaerobic SBR process: basic principles for design and automation. *Water Sci. Technol.* 43, 201–208.
- Rusten, B., Sahu, A.K., 2011. Microalgae growth for nutrient recovery from sludge liquor and production of renewable bioenergy. *Water Sci. Technol.* 64, 1195–1201. doi:10.2166/wst.2011.722

- Ryckebosch, E., Drouillon, M., Vervaeren, H., 2011. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass Bioenergy* 35, 1633–1645. doi:10.1016/j.biombioe.2011.02.033
- Sandberg, M., Ahring, B.K., 1992. Anaerobic treatment of fish meal process waste-water in a UASB reactor at high pH. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 36, 800–804. doi:10.1007/BF00172198
- Scano, E.A., Asquer, C., Pistis, A., Ortu, L., Demontis, V., Cocco, D., 2014. Biogas from anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: Experimental results on pilot-scale and preliminary performance evaluation of a full-scale power plant. *Energy Convers. Manag.* 77, 22–30. doi:10.1016/j.enconman.2013.09.004
- Schön, M., 2009. Numerical modelling of anaerobic digestion processes in agricultural biogas plants (Tesis doctoral). Universidad Innsbruck, Innsbruck-Austria.
- Serrano, A., Siles, J.A., Chica, A.F., Martín, M.Á., 2013. Agri-food waste valorization through anaerobic co-digestion: fish and strawberry residues. *J. Clean. Prod.* 54, 125–132. doi:10.1016/j.jclepro.2013.05.002
- Sharma, A., Unni, B.G., Singh, H.D., 1999. A novel fed-batch digestion system for biomethanation of plant biomasses. *J. Biosci. Bioeng.* 87, 678–682. doi:10.1016/S1389-1723(99)80133-9
- Shen, Y., Linville, J.L., Urgun-Demirtas, M., Mintz, M.M., Snyder, S.W., 2015. An overview of biogas production and utilization at full-scale wastewater treatment plants (WWTPs) in the United States: Challenges and opportunities towards energy-neutral WWTPs. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50, 346–362. doi:10.1016/j.rser.2015.04.129
- Siles, J.A., Serrano, A., Martín, A., Martín, M.A., 2013. Biomethanization of waste derived from strawberry processing: advantages of pretreatment. *J. Clean. Prod.* 42, 190–197. doi:10.1016/j.jclepro.2012.11.012
- Silvestre, G., Fernández, B., Bonmatí, A., 2015. Addition of crude glycerine as strategy to balance the C/N ratio on sewage sludge thermophilic and mesophilic anaerobic co-digestion. *Bioresour. Technol.* 193, 377–385. doi:10.1016/j.biortech.2015.06.098
- Sprott, G.D., Patel, G.B., 1986. Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. *Syst. Appl. Microbiol.* 7, 358–363. doi:10.1016/S0723-2020(86)80034-0
- Starr, K., Gabarrell, X., Villalba, G., Talens, L., Lombardi, L., 2012. Life cycle assessment of biogas upgrading technologies. *Waste Manag.* 32, 991–999. doi:10.1016/j.wasman.2011.12.016
- Sun, Q., Li, H., Yan, J., Liu, L., Yu, Z., Yu, X., 2015. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 51, 521–532. doi:10.1016/j.rser.2015.06.029
- Tedesco, S., Benyounis, K.Y., Olabi, A.G., 2013. Mechanical pretreatment effects on macroalgae-derived biogas production in co-digestion with sludge in Ireland. *Energy* 61, 27–33. doi:10.1016/j.energy.2013.01.071
- Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J., Flotats, X., 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Manag.* 28, 939–951. doi:10.1016/j.wasman.2007.03.028
- Vázquez, M.A., de la Varga, D., Plana, R., Soto, M., 2015. Integrating liquid fraction of pig manure in the composting process for nutrient recovery and water re-use. *J. Clean. Prod.* 104, 80–89. doi:10.1016/j.jclepro.2015.05.016
- Veeken, A., Hamelers, B., 1999. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components. *Bioresour. Technol.* 69, 249–254. doi:10.1016/S0960-8524(98)00188-6

- Wang, L., Shen, F., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., Li, X., 2014. Anaerobic co-digestion of kitchen waste and fruit/vegetable waste: Lab-scale and pilot-scale studies. *Waste Manag.* 34, 2627–2633. doi:10.1016/j.wasman.2014.08.005
- Wang, Q., Kuninobu, M., Ogawa, H.I., Kato, Y., 1999. Degradation of volatile fatty acids in highly efficient anaerobic digestion. *Biomass Bioenergy* 16, 407–416. doi:10.1016/S0961-9534(99)00016-1
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technol.* 99, 7928–7940. doi:10.1016/j.biortech.2008.02.044
- Weiland, P., 2006. Biomass Digestion in Agriculture: A Successful Pathway for the Energy Production and Waste Treatment in Germany. *Eng. Life Sci.* 6, 302–309. doi:10.1002/elsc.200620128
- Wickham, R., Galway, B., Bustamante, H., Nghiem, L.D., 2016. Biomethane potential evaluation of co-digestion of sewage sludge and organic wastes. *Int. Biodeterior. Biodegrad., Challenges in Environmental Science and Engineering – 2015* 113, 3–8. doi:10.1016/j.ibiod.2016.03.018
- Wu, X., Yao, W., Zhu, J., Miller, C., 2010. Biogas and CH₄ productivity by co-digesting swine manure with three crop residues as an external carbon source. *Bioresour. Technol.* 101, 4042–4047. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.052
- Xie, S., Hai, F.I., Zhan, X., Guo, W., Ngo, H.H., Price, W.E., Nghiem, L.D., 2016. Anaerobic co-digestion: A critical review of mathematical modelling for performance optimization. *Bioresour. Technol.* 222, 498–512. doi:10.1016/j.biortech.2016.10.015
- Xu, Y., Huang, Y., Wu, B., Zhang, X., Zhang, S., 2015. Biogas upgrading technologies: Energetic analysis and environmental impact assessment. *Chin. J. Chem. Eng.* 23, 247–254. doi:10.1016/j.cjche.2014.09.048
- Zhang, R., El-Mashad, H.M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C., Gamble, P., 2007. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 98, 929–935. doi:10.1016/j.biortech.2006.02.039
- Zhang, W., Lang, Q., Wu, S., Li, W., Bah, H., Dong, R., 2014. Anaerobic digestion characteristics of pig manures depending on various growth stages and initial substrate concentrations in a scaled pig farm in Southern China. *Bioresour. Technol.* 156, 63–69. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.013
- Zheng, H., Li, D., Stanislaus, M.S., Zhang, N., Zhu, Q., Hu, X., Yang, Y., 2015. Development of a bio-zeolite fixed-bed bioreactor for mitigating ammonia inhibition of anaerobic digestion with extremely high ammonium concentration livestock waste. *Chem. Eng. J.* 280, 106–114. doi:10.1016/j.cej.2015.06.024
- Zonta, Ž., Alves, M.M., Flotats, X., Palatsi, J., 2013. Modelling inhibitory effects of long chain fatty acids in the anaerobic digestion process. *Water Res.* 47, 1369–1380. doi:10.1016/j.watres.2012.12.007



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

ANEXO I (INVENTARIO)

Tabla A.1. Inventario de los residuos de fruta y verdura utilizados en la serie S₁ (verano)

<i>Fracción de residuo</i>	<i>% (p/p)</i>	<i>Fracción de residuo</i>	<i>% (p/p)</i>
melocotón	8,01	lechuga	8,60
manzana	6,25	calabacín	5,83
sandía	6,10	tomate	5,66
naranja	5,72	cebolla	5,00
pera	5,51	coliflor	4,88
melón	5,39	acelga	4,81
mango	2,50	pimientos	3,77
albaricoque	2,30	col	3,47
plátano	1,44	zanahoria	3,35
uvas	1,18	berenjena	2,56
cereza	0,70	yuca	2,02
limón	0,66	patatas	1,88
aguacate	0,48	pepino	1,50
		champiñón	0,42

Tabla A.2. Inventario de los residuos de fruta y verdura utilizados en la serie S₂ (Otoño)

<i>Fracción de residuo</i>	<i>% (p/p)</i>	<i>Fracción de residuo</i>	<i>% (p/p)</i>
melón	18,31	tomate	12,55
melocotón	17,88	pepino	12,01
melocotón saturno	7,45	cebolla	3,41
manzana	3,75	patatas	2,44
nectarina	2,85	espinacas	1,88
naranja	2,60	lechuga	1,82
uvas	2,11	alcachofa	1,30
mango	2,02	apio	1,18
higo	1,88	batata	0,76
limón	1,59	perejil	0,57
plátano	1,29	maíz	0,36

Tabla A.3. Inventario de los residuos de fruta y verdura utilizados en la serie S₃ (invierno) (

Fracción de residuo	% (p/p)	Fracción de residuo	% (p/p)
aguacate	11,61	patatas	16,33
naranja+mandarina	9,36	coliflor	12,63
melón	4,93	restos (cebolla+nabo)	11,22
plátano	4,62	lechuga	9,10
manzana	2,59	tomate	8,84
kiwi	0,77	pepino	4,81
zanahoria	0,40	cebolla	0,96
pimiento	0,37	habas	0,69
nabo	0,21	escarola	0,57

Tabla A.4. Inventario de los residuos de fruta y verdura utilizados de la serie S₄ (primavera)

Fracción de residuo	% (p/p)	Fracción de residuo	% (p/p)
melón	13,16	tomate	15,28
naranja	6,29	pepino	6,79
sandía	5,48	coliflor	6,63
manzana	2,66	berenjena	6,15
plátano	1,51	zanahoria	4,51
níspero	1,40	alcachofa	4,05
pera	0,64	pimiento rojo	3,35
mango	0,50	pimiento verde	3,33
limón	0,38	col	3,27
fresa	0,36	lechuga	3,11
puerro	0,93	cebolla	3,10
rábano	0,90	patatas	1,89
habas	0,85	judía verde	1,82
		perejil	1,68

